MIT UNTERSTÜTZUNG DER JAPANISCHEN „KEIMEI“-GESELLSCHAFT ZU TOKYO

DIE ALLGEMEINHEIT DES KOLLOIDZUSTANDES

KOLLOIDES UND KRISTALLOIDES LÖSEN UND NIEDERSCHLAGEN

VON

PROF. DR. P. P. VON WEIMARN

Vorstand der dispersoidologischen Abteilung des k. technischen Forschungsinstitutes zu Osaka, Leiter der wissensch. dispersoidologischen Forschungen an der k. Universität Kyoto

Aus dem Russischen übersetzt von

DR.-ING. S. F. SLOKASOW

Für die zweite Auflage bearbeitet von

DR. ALFRED KUHN, LEIPZIG

BAND I

Zweite durchgesehene und erweiterte Auflage

Mit 134 Abbildungen, 2 Tafeln und zahlreichen Tabellen

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1925

Seinen verehrten Kollegen

Prof. Dr. KIKUNAYE IKEDA, TOKYO,
Prof. Dr. MASAO KATAYAMA, TOKYO,
Prof. Dr. MASATAKA OGAWA, SENDAI,
Prof. Dr. YUKICHI OSAKA, KYOTO,

hochachtungsvoll gewidmet

DER AUTOR.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die erste Auflage dieses Buches (in deutscher Sprache) erschien 1921 in Kyoto (Japan) in ca. 300 Exemplaren, welche sofort, hauptsächlich durch den Verkauf an die Zuhörer meiner Vorträge, vergriffen wurden.

Die Japanische Gesellschaft „Keimei" in Tokyo hat für die zweite Auflage dieses Buches die Summe von 3000 Yen gestiftet. Die Initiative dieser Stiftung gehört Dr. M. Katayama, Professor an der Kaiserlichen Universität Tokyo.

Dank dieser Stiftung wurde die Möglichkeit geboten, den Verkaufspreis dieses Buches trotz der vorzüglichen äußeren Ausstattung ganz wesentlich zu erniedrigen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, in diesem Vorworte der „Keimei"-Gesellschaft für diese Stiftung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso empfinde ich das Bedürfnis, meinem verehrten Kollegen Prof. Dr. M. Katayama bestens zu danken.

Die vorliegende zweite Auflage unterscheidet sich von der ersten (siehe unten: Aus dem Vorwort zur ersten Auflage) nur in der Hinsicht, daß einzelne Paragraphen vor mir erweitert, und in diese Daten aus meinen eigenen Arbeiten und den Arbeiten meiner Schüler an der Kaiserlichen Universität Kyoto aus den Jahren 1922 und 1923 eingefügt wurden. Am meisten wurde der Dritte Vortrag erweitert.

Es wurde ferner das ganze Buch für die zweite Auflage von mir sorgfältig durchgesehen, und ich habe mein Bestes getan, um alle Undeutlichkeiten und Ungenauigkeiten, die ich in der ersten Auflage nur bemerken konnte, zu berichtigen.

Um beim Lesen den Haupttext des Buches mit den aufgeführten Zitaten aus den Werken anderer Autoren und aus meinen früheren Schriften nicht zu verwechseln, sind diese Zitate durch eingerückten Text kenntlich gemacht.

Die Art der Darlegung, die in der ersten Auflage gewählt worden war — die Form einer Vorlesung —, ist auch in der zweiten Auflage beibehalten worden.

Die Übersetzung wurde von Herrn Dr. A. Kuhn, Leipzig, in vorzüglichster Weise bearbeitet, wofür ich Herrn Dr. A. Kuhn bestens danke.

Meinen besonderen herzlichsten Dank sage ich meinem verehrten Freunde, Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, erstens für die freundliche Einwilligung, trotz maßloser Überhäufung mit eigener Arbeit, die Korrektur dieser Auflage durchzulesen, und zweitens für einige wertvollen Vorschläge bezüglich dieser zweiten Auflage meines Buches.

Schließlich muß ich mit herzlichster Dankbarkeit feststellen, daß der Verleger dieses Buches, Herr Theodor Steinkopff, wie immer meinen Wünschen entgegengekommen ist und ohne Energieaufwand zu sparen, die Auflage dieses Buches in prächtiger Ausstattung zustande gebracht hat.

Osaka, Mai 1923.

P. P. von Weimarn.

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Dem vorliegenden Buch liegen drei Vorträge zugrunde, die ich in der ersten Hälfte des Jahres 1921 geschrieben habe, um sie an den drei Kaiserlichen Universitäten Japans — Tokyo, Sendai und Kyoto — zu halten.

An der Universität Tokyo fanden diese Vorträge vom 7. Mai bis 12. Juli 1921 statt (2 Stunden wöchentlich); an der Universität Sendai[1]) — vom 15. Juli bis 21. Juli 1921 (2 Stunden täglich), und an der Universität Kyoto — vom 24. September bis 17. Dezember 1921 (2 Stunden wöchentlich).

Schon aus dem Titel dieses Buches geht hervor, daß die Vorträge, die es enthält, eine Darlegung meiner theoretischen und experimentellen Arbeiten (auch der gemeinsamen Arbeiten mit meinen Schülern und Mitarbeitern) für die Zeitperiode von der zweiten Hälfte 1905 bis 1916 sind[2]).

Angesichts des monographischen oder persönlichen Charakters des vorliegenden Werkes habe ich mich natürlich nur bei den Untersuchungen jener Gelehrten aufgehalten, deren Arbeiten mit den meinigen in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Dazu muß

---

[1]) An den Universitäten Tokyo und Kyoto habe ich diese Vorträge in deutscher Sprache gehalten; in Sendai — auf besonderen Wunsch des Rektors der Universität Prof. Dr. M. Ogawa — in russischer Sprache mit unmittelbarer Übersetzung ins Englische. Fräulein Taissia Stadnitschenko hat diese schwere Aufgabe des Übersetzens ins Englische vorzüglich ausgeführt, wofür ich ihr hier meinen besten Dank ausspreche.

[2]) Von 1917 an konnte ich für wissenschaftliche Arbeit nur ab und zu Zeit erübrigen. Auch waren die Laboratoriumsbedingungen für die Arbeit wenig geeignet; später wurde für mich die Möglichkeit wissenschaftlicher Arbeit überhaupt ausgeschlossen. Diese Arbeiten (seit 1917) bezogen sich auf kolloide Synthese neuer Stoffe nach meinen alten Methoden, haben also nichts prinzipiell Neues ergeben. Diese von mir in kolloidem Zustande neu erhaltenen Stoffe habe ich in die „Tabellarische Übersicht" (siehe unten) zwecks deren Ergänzung aufgenommen.

ich bemerken, daß es mir nur in seltenen Fällen möglich war, mich auf Arbeiten zu berufen, die nach der zweiten Hälfte des Jahres 1914 erschienen, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil mir seit der zweiten Hälfte 1914 eine systematische Fühlung mit der wissenschaftlichen Literatur unmöglich wurde. Nur durch reinen Zufall erfuhr ich zuweilen von einzelnen Arbeiten, die während dieser Zeitperiode veröffentlicht wurden.

Der erste Vortrag enthält einen ziemlich umfangreichen historischen Teil, der vom historischen Standpunkte aus diejenigen dispersoidologischen Ideen beleuchten soll, an deren Entwicklung ich selber direkten Anteil hatte. Es möge mir erlaubt sein zu hoffen, daß ich diesen historischen Teil vollkommen objektiv geschrieben habe, und daß er unsere Zeitgenossen veranlassen wird, mit mehr Gerechtigkeit die Arbeiten jener Gelehrten einzuschätzen, die dazu beigetragen haben, die relativ enge Lehre Th. Grahams von der „Welt der Kolloide" in die äußerst umfangreiche Wissenschaft „Dispersoidchemie" oder „Dispersoidologie" umzuwandeln.

Was nun den Inhalt des vorliegenden Buches seinem Wesen nach anbelangt, so wird er den Gelehrten, die mit allen meinen früher publizierten Schriften vertraut sind, nicht prinzipiell neu erscheinen. Allein ich habe deutliche Beweise dafür, daß es solcher Gelehrten außerordentlich wenige gibt; und meine Überzeugung dürfte wohlbegründet sein, daß die überwiegende Mehrzahl meiner Leser in den vorliegenden Vorträgen immerhin etwas „Neues" finden wird, obschon dieses „Neue" tatsächlich schon vor vielen Jahren der Öffentlichkeit übergehen wurde.

Nun noch einige Worte über die Darstellungsform dieses Buches.

Es war mein Bestreben der Darlegung einen induktiven Charakter zu verleihen, soviel diese überhaupt möglich war [1]). Darum habe ich meine Vorträge mit hinreichendem experimentellen Material, welches ich in zahlreichen Tabellen zusammenstellte, ausgestattet [2]).

---

[1]) Einzelne Teile meiner Vorträge (z. B. den ersten Teil des zweiten Vortrags), habe ich deduktiv behandelt, zum Teil um ihren Umfang zu verringern.

[2]) In deutscher Sprache erscheinen diese Tabellen im Druck zum erstenmal; sie bieten nur einen Teil des reichen experimentellen Materials, welches ich zustande gebracht habe. Sämtliche Grundableitungen aus diesen zahlreichen Versuchsdaten sind schon vor langer Zeit in meinen Vorträgen und Abhandlungen in dem „Journ. d. Russ. Chem. Ges., der „Kolloid-Zeitschrift" und den „Kolloid-

Wenn ich auch leicht ein Vielfaches analoger Tabellen an dieser Stelle veröffentlichen könnte, so wäre dies doch kaum zweckmäßig, wie der Leser selbst sehen wird; schon die gegebenen Tabellen dürften mehr wie genügen, um den Leser von der erstaunlichen Einförmigkeit der Erscheinungen und der Prozesse, wie sie bei verschiedenen Stoffen auftreten, die unter entsprechend gleiche physikalisch-chemische Bedingungen gebracht wurden, vollständig zu überzeugen.

Eine langjährige pädagogische Erfahrung hat mich gelehrt, daß graphische Schemata für Viele das Aneignen erleichtern. Darum hielt ich es für nützlich, mich auch in dem vorliegenden Buche in einzelnen Fällen solcher Schemata zu bedienen.

Ich habe mich jedenfalls nach Kräften bemüht, meine Vorträge leicht faßlich zu machen; der Leser möge sich selbst ein Urteil bilden, inwiefern mir das gelang.

Mit besonderem Nachdruck sei hier hervorgehoben, daß ich bei Niederschrift der Vorträge nicht an gewöhnliche Leser dachte, sondern an auf physikalisch-chemischem Gebiete genügend bewanderte Personen, die sich für Dispersoidologie noch ganz speziell interessieren . . . .

Meinem verehrten Kollegen, Herrn Professor Dr. Y. Osaka, welcher sich allen mit der Herausgabe meines Buches verbundenen Mühen unterzog, möchte ich an dieser Stelle nochmals meinen innigsten Dank sagen[1]).

Zum Schluß meines Vorwortes empfinde ich von Herzen das lebhafte Bedürfnis allen den Institutionen und Personen, die mir hier in Japan kollegiale Gastfreundschaft, Entgegenkommen und Beistand erwiesen haben, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

In erster Linie der Japanischen Chemischen Gesellschaft, besonders auch für den freundlichen Empfang auf dem feierlichen

---

chemischen Beiheften" veröffentlicht worden. Mein experimentelles Material sollte in voller Ausführlichkeit (detaillierte Tabellen der Beobachtungen) systematisch in einer Serie von Abhandlungen unter dem Sammeltitel „Dispersoidchemische Mitteilungen aus dem Laboratorium der physikalischen Chemie des Berginstitutes St. Petersburg" veröffentlicht werden, wie in Bd. 9 der „Kolloid-Zeitschrift", S. 208 (1911) angezeigt wurde. Doch sind diese Mitteilungen in der „Kolloid-Zeitschrift" niemals erschienen, zuerst wegen einer Verzögerung der Übersetzung, und dann wegen des Ausbruchs des Krieges.

[1]) Die Vorträge wurden von mir in russischer Sprache verfaßt. Herrn Dr. Ing. S. F. Slokasoff, der sie ins Deutsche übersetzte, spreche ich hier meinen besten Dank für die schnelle Ausführung dieser mühsamen Arbeit aus.

Bankett bei Gelegenheit der alljährlichen Generalversammlung der Gesellschaft am 10. April 1921.

Meinen verehrten Kollegen, dem Herrn Rektor der Kaiserlichen Universität Tokyo Dr. Y. Kozai, dem Herrn Rektor der Kaiserlichen Universität Sendai Dr. M. Ogawa, dem Herrn Rektor der Kaiserlichen Universität Kyoto Dr. T. Araki, den Professoren an den genannten Universitäen Herren K. Ikeda, K. Inouye, J. Inouye, M. Katayama, R. Majima, Y. Osaka, K. Shibata u. a. danke ich nochmals aufs herzlichste.

Ebenso möchte ich von den Seiten dieses Vorworts aus allen Dozenten und Assistenten, welche mir während meiner Vorlesungen bei Demonstrationen usw. behilflich waren, bestens danken.

Schließlich muß ich mit Dankbarkeit feststellen, daß am Zustandekommen des vorliegenden Buches meine Frau Nadine erheblichen Anteil hat.

Kyoto 1921.

P. P. von Weimarn.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Zweiter Teil.

Die Allgemeinheit der temperatur-reversiblen Art des dispersoiden Zustandes

Dritter Teil.

Einiges aus der Geschichte der Dispersoidologie

Aus den Antrittsworten.

Meine Herren!

Als ich die ebenso freundliche wie ehrenvolle Einladung erhielt, an den Kaiserlichen Universitäten Tokyo, Sendai und Kyoto eine Reihe von Vorträgen über die Themata meiner wissenschaftlichen Arbeiten zu halten, mußte ich selbstverständlich zuerst unter Bezugnahme auf die mir für diese Vorträge zur Verfügung stehende Zeit aus dem gesamten Kreise meiner Arbeiten ein bestimmtes Thema wählen.

Ich habe mich für das Thema der „Kolloiden Synthese“ entschlossen, also für die Erläuterung der physikalisch-chemischen Bedingungen, unter welchen ein beliebiger Stoff im kolloiden Zustande erhalten werden kann. Ich glaube, daß diese Auswahl eine glückliche ist; denn nachdem Sie mit meinen Vorträgen vertraut gemacht worden sind, werden Sie in der Lage sein, einen beliebigen Stoff vollkommen zielbewußt im kolloiden Zustand zu erhalten. Diese Kenntnis ist von großer Bedeutung sowohl für den reinen Chemiker wie für den Mineralogen und Kristallographen sowie für den zukünftigen, praktisch tätigen Arzt. Den ersteren dient diese Kenntnis dem Streben nach reinem Wissen, dem Chemiker, um die Natur der wahren Lösungen zu erkennen, dem Mineralogen und Kristallographen, um in das Geheimnis der Entstehung der Kristalle einzudringen; der praktische Arzt aber kann diese Kenntnis in den Dienst seines hohen Zieles stellen, der leidenden Menschheit zu helfen.

Nach diesen kurzen Antrittsworten erlaube ich mir zu meinem ersten Vortrage überzugehen. Dieser Vortrag hat den Titel:

„Der kolloide Zustand ist ebenso wie der kristalloide eine allgemeine Zustandsform der Materie.“

I. VORTRAG.

Der kolloide Zustand ist ebenso wie der kristalloide eine allgemeine Zustandsform der Materie.

Kyoto 1921.

Einleitung.

§ 1. Gegenstand des Vortrags.

Die Ausdrücke: kristallinisch, amorph, kolloid.

Meine Herren!

Mein erster Vortrag wird unter anderem dem auf rein experimentellem Wege geführten Beweise gewidmet, daß jeder beliebige Stoff in den verschiedensten Formen sowohl des „kristalloiden" wie auch des „kolloiden" Zustands erhalten werden kann, und daß die Entstehung der einen oder der anderen Form ausschließlich von den physikalisch-chemischen Bedingungen bei der Entstehung oder der Ausscheidung des Stoffes in entsprechenden Medien abhängt.

Damit dieser Beweis auch wirklich rein experimentell sei, müssen wir uns von vornherein über den Gebrauch der einzelnen Bezeichnungen verständigen. Wenn ich sage, daß eine gegebene Bildung kristallinisch ist, so soll das heißen, daß man mit unbewaffnetem, resp. bewaffnetem Auge (Mikroskop) die kristallinische Form der Teilchen, aus denen die in Frage kommende Bildung besteht, feststellen kann. Wenn ich den Ausdruck „amorph" gebrauche, so denke ich an eine Bildung, die aus Teilchen besteht, deren Kristallinität sich nicht durch eine Untersuchung ihrer Form mittels eines modernen Mikroskopes fest-

stellen läßt. Ich werde als „kolloide" nur solche Systeme oder Bildungen bezeichnen, welche wirklich allgemein als typische Formen der Stoffe anerkannt waren, welche unbestritten der „Welt der Kolloide" angehören und auch jetzt anerkannt werden, z. B. die gallertartigen Formen.

In meinem ersten Vortrage werde ich mich der ausführlichen, theoretischen Analyse der Vorgänge, von denen die Rede sein wird, mit Ausnahme einiger Fragen nach Möglichkeit enthalten und zwar darum, weil der Satz von der Allgemeinheit der kolloiden und kristalloiden Zustandsform der Materie, welchen ich im Jahre 1906 gestellt habe[1]), von den einen oder den anderen theoretischen Anschauungen und Analysen vollständig unabhängig ist.

§ 2. Kolloide Niederschläge und kolloide Lösungen; Zusammenhang zwischen diesen beiden kolloiden Zustandsformen.

Indem ich nun zum eigentlichen Thema dieses Vortrages übergehe; muß ich von Anfang an die charakteristischen Formen des kolloiden Zustands sowie die zwei Unterarten dieses vielfältigen Zustands andeuten; letzteres ist mir für die Bequemlichkeit der Darlegung unentbehrlich.

Der kolloide Zustand erscheint in zwei Charakterformen: der kolloiden Lösung und des kolloiden Niederschlags, welcher sich aus dieser Lösung ausscheidet.

An dem Beispiele des Aluminiumhydroxyds, eines Stoffes, welcher allgemein als ein typischer Vertreter der „Welt der Kolloide" anerkannt ist, werde ich die beiden charakteristischen

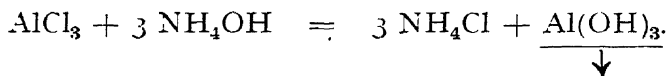
---

[1]) Zu diesem Satze bin ich in der zweiten Hälfte des Jahres 1905 gekommen. Das Manuskript des Vortrages, wie es auf S. 263 des „Journals der Russischen Chemischen Gesellschaft (1906) angegeben ist, wurde der R. Ch. G. am 29. Januar 1906 vorgelegt; auf dem Vortrage steht unten das Datum „Sept. 1905 bis Jan. 1906". Dieser Vortrag wurde von mir in der Russ. Chem. Ges. am 2. Februar 1906 gehalten und ist im Drucke in dem Monatshefte II (Februar) des Journals der Russ. Chem. Ges., Bd. **38**, S. 263—260 (1906) erschienen.

Ich führe diese ziemlich lange Fußnote darum an, weil in der Literatur meine Arbeit über die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes nicht nur als im Jahre 1907, sondern sogar im Jahre 1908 veröffentlicht zitiert wird.

Eine Entwicklung und weitere Behandlung desselben Themas kann man in meinen Vorträgen vor der genannten Gesellschaft im gleichen Jahre finden: Journal der R. Ch. G., Bd. **38**, S. 466—470; 624—656; 933—941; 1087—1092; 1399—1402 (1906).

Formen des kolloiden Zustands, um die es sich handelt, demonstrieren. Hier sind zwei Probiergläser: in dem einen befindet sich eine kolloide Lösung von „Aluminiumhydroxyd", in dem anderen ein Niederschlag desselben Stoffes. In dem ersten Probierglase sehen Sie eine wässerige, durchsichtige Flüssigkeit mit sehr schwacher Opaleszenz. Sollte ich diese Flüssigkeit unter dem Ultra-Mikroskop untersuchen, so werde ich in derselben eine große Menge ultramikroskopischer Teilchen entdecken[1]). Die Dimensionen dieser Teilchen sind so gering, daß die Form der Teilchen nicht festgestellt werden kann. Diese kolloide Lösung ist durch eine Reaktion erhalten worden, die gewöhnlich schematisch wie folgt dargestellt wird:

$$AlCl_3 + 3\,NH_4OH \rightleftharpoons 3\,NH_4Cl + \underset{\downarrow}{\underline{Al(OH)_3}}.$$

Die Konzentration der reagierenden Lösungen war ca. $^1/_{40}$ normal, wobei die Ammoniaklösung zur Aluminiumchloridlösung zugegossen wurde und zwar unter Berücksichtigung, daß immer etwas weniger Ammoniak zugegossen wurde, als es von dem oben angegebenen Schema der Reaktion verlangt wird.

In dem zweiten Probierglase sehen Sie in den unteren Schichten der Flüssigkeit einen kolloiden Niederschlag von Aluminiumhydroxyd; es ist ein voluminöser (gallertartig-flockiger) Niederschlag, welcher einen bedeutenden Teil des Probierglases einnimmt. Der Niederschlag erscheint im durchfallenden Lichte (in dicken Schichten) rötlich (bräunlich-rötlich) gefärbt; im reflektierten Lichte erscheint er weißlich gefärbt, mit einer bläulich-grünlichen Nuance (Opaleszenz). Dieser Niederschlag ist nach der oben angegebenen Reaktion bei derselben Konzentration der reagierenden Lösungen erhalten worden, jedoch nicht durch ein ungenügendes Quantum von Ammoniak, sondern durch einen kleinen Überschuß an Ammoniak, bezogen auf die nach dem Reaktionsschema theoretisch berechnete Menge.

Diese beiden charakteristischen Formen des kolloiden Zustands — die kolloide Lösung und der kolloide Niederschlag — sind miteinander innigst verbunden, und der eine Zustand kann

---

[1]) Außer den im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen müssen wir hier wegen der allgemeinen Aufhellung des Gesichtsfeldes (das Tyndallsche Phänomen) bei der ultramikroskopischen Untersuchung unbedingt die Anwesenheit von ultramikroskopisch-unsichtbaren Teilchen annehmen.

in den anderen leicht bei einer geeigneten Veränderung der physikalisch-chemischen Bedingungen übergehen[1]).

Ich brauche z. B. nur in das zweite Glas mit dem kolloiden Niederschlage etwas $^1/_{40}$normale Aluminiumchloridlösung zuzugießen, damit sich in der Lösung ein gewisser Überschuß von Aluminiumchlorid befindet, und man eine kolloide Lösung erhält, welche nur etwas stärker opaleszierl im Vergleich zu der Lösung, die ich Ihnen soeben vorgeführt habe. Umgekehrt, sollte ich in das erste Glas mit der kolloiden Lösung einen kleinen Überschuß von $^1/_{40}$normaler Ammoniaklösung zufügen, so findet, wie Sie es sehen, die Bildung eines kolloiden Niederschlages statt.

Ich werde mich mit den theoretischen Erklärungen dieser Phänomene jetzt hier nicht befassen; denn es war meine Absicht, Ihnen bloß die beiden Charakterformen des kolloiden Zustands zu demonstrieren.

Ich halte es für überflüssig, Ihnen die charakteristischen Formen des kristalloiden Zustandes zu demonstrieren; denn Sie haben dieselben oft genug vor Augen gehabt; übrigens werden Ihnen diese Formen auch während meines Vortrages öfters begegnen; was die kristalloiden Lösungen betrifft, so haben Sie bereits ein Beispiel vor Augen gehabt: das war die Ammoniaklösung, welche ich soeben verwendete.

§ 3. Der temperatur-reversible und der temperatur-irreversible kolloide Zustand.

Für das Weitere ist es erforderlich, daß ich mich jetzt etwas bei den zwei Unterarten des kolloiden Zustands aufhalte, nämlich den temperatur-irreversiblen und temperatur-reversiblen Arten des kolloiden Zustands. Den Unterschied zwischen diesen Arten kann man am besten an Beispielen verstehen.

Das Aluminiumhydroxyd in wässerigem Medium kann als Beispiel des temperatur-irreversiblen Kolloidzustands dienen. Der kolloide Niederschlag dieses Stoffes geht bei Erwärmung mit Wasser nicht in den kolloidlöslichen Zustand über; d. h. bei den temperatur-irreversiblen Arten des Kolloidzustandes läßt sich durch bloße Temperaturerhöhung kein Übergang des kolloiden Niederschlages in kolloide Lösung verursachen.

Als Beispiel des temperatur-reversiblen Zustands kann die

---

[1]) Außerdem sind diese Charakterformen miteinander auch durch Mittelformen verbunden, von welchen erst im zweiten Vortrage die Rede sein kann.

Gelatine (α-Glutin) dienen, ein Stoff, der Ihnen gewiß gut bekannt sein dürfte. Bei der Erwärmung geht der kolloide Niederschlag der Gelatine (Gallerte, oder Stücken von Gallerte) in eine kolloide Lösung über, welche beim Abkühlen als kompakte, gallertartige Masse erstarrt, wenn die Lösung über 0,5% Gelatine enthalten hat; diese Masse gibt bei Erwärmung wieder eine kolloide Lösung. Diese temperatur-reversible Operation läßt sich mit demselben Erfolge mehrere Male wiederholen[1]).

Ich habe mich bei der Unterteilung des kolloiden Zustands in temperatur-irreversible und temperatur-reversible Arten darum aufgehalten, weil in dem vorliegenden Vortrage der Beweis der Allgemeinheit dieser beiden Arten des kolloiden Zustands gegeben wird[2]).

Ich werde mich zuerst mit der temperatur-irreversiblen Art des kolloiden Zustands befassen, wobei ich mit dem Nachweise der Allgemeinheit der zweiten Form des kolloiden Zustands, also der temperatur-irreversiblen, kolloiden Niederschläge, beginnen werde und dann zur ersten Form — den kolloiden Lösungen — übergehen werde. Dabei wird gleichzeitig auch die Frage der Kristallisationsfähigkeit temperatur-irreversibler Kolloide und der Erhaltung aller möglicher Substanzen in der Form von verschiedensten „amorphen" Niederschlägen behandelt.

ERSTER TEIL.

Die Allgemeinheit der temperatur-irreversiblen Art des kolloiden Zustands.

I. Die Allgemeinheit der verschiedenen Niederschlagsformen.

§ 4. Veränderung der Niederschlagsform von $BaSO_4$ im Zusammenhang mit der Veränderung der Konzentration der wässerigen reagierenden Lösungen.

Indem ich jetzt zur Betrachtung der physikalisch-chemischen Bedingungen, welche die Entstehung der einen oder der anderen

---

[1]) Durch wiederholte Erwärmung wird die α-Gelatine in β-Gelatine übergeführt, deren Lösungen unter denselben Bedingungen wie die α-Gelatine nicht gelatinieren.

[2]) Über andere Unterteilungen des kolloiden Zustandes siehe unter: Zweiter und Dritter Vortrag.

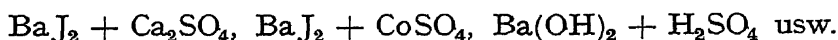
Niederschlagsformen bedingen, übergehe, werde ich im folgenden ganz absichtlich, aus rein didaktischen Gründen, Ihre Aufmerksamkeit für kolloide Lösungen nicht allzulange in Anspruch nehmen, obgleich solche Lösungen, als ein der Niederschlagsbildung unmittelbar vorwegschreitendes Stadium entstehen müssen[1]). Den kolloiden Lösungen wird ein Teil des vorliegenden und der größte Teil meines zweiten Vortrages speziell gewidmet, und sollte ich schon jetzt Ihre besondere Aufmerksamkeit auf die kolloiden Lösungen richten, würde ich Sie von meinem eigentlichen Ziele bloß ablenken.

Nehmen wir als Objekt unserer Studien der Niederschlagsformen irgendeinen festen Stoff z. B. das schwefelsaure Barium ($BaSO_4$). Ich könnte übrigens mit demselben Erfolge auch irgendeinen anderen Stoff gewählt haben, und wenn ich $BaSO_4$ den Vorzug gebe, so habe ich zwei Veranlassungen dazu. Die erste Veranlassung hat einen historischen Charakter: das schwefelsaure Barium ist nämlich der Stoff, mit dem ich meine Forschungen auf dem Gebiete der Kolloidologie ursprünglich begonnen habe. Die zweite Veranlassung, welche zugunsten des schwefelsauren Bariums spricht, beruht darauf, daß die Löslichkeit des $BaSO_4$ in Wasser nicht allzuklein und auch nicht allzugroß ist, und dabei besitzt das Bariumsulfat unter gewöhnlichen Bedingungen nicht die Eigenschaft, Hydrate und komplexe Verbindungen mit anderen Salzen zu bilden. Deswegen ist das Bariumsulfat am besten als Objekt für die Anfangsstudien der Niederschlagsformen geeignet; denn es verursacht keine allzugroßen Komplikationen auf dem Gebiete der zu betrachtenden Phänomene.

Suchen wir uns irgendeine Bildungsreaktion von $BaSO_4$ in wässerigem Medium aus, z. B.:

$$Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = \underline{BaSO_4} + Mn(CNS)_2.$$
$$\downarrow$$

Ich habe diese Reaktion darum gewählt, weil die in Reaktion tretenden Salze, die Rhodanide und das Mangansulfat, sich sehr leicht in Wasser lösen; ich habe auch viele andere Reaktionen untersucht, z. B.:

$$BaJ_2 + Ca_2SO_4,\ BaJ_2 + CoSO_4,\ Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \text{ usw.}$$

[1]) Sie werden später sehen, meine Herren, daß, wo auch immer neue Phasen auftreten oder existierende verschwinden (ebenso in den Übergangsgebieten usw.), diese Phasen durch den Kolloidzustand gehen müssen (sie existieren also eine zeitlang in diesem Zustande).

Sollte jedenfalls jemand wünschen, die Veränderungen der Niederschlagsformen in weiten Grenzen der verschiedenen Konzentrationsgrade und unter Vermeidung etwaiger Nebenvorgänge von gleichzeitiger Ausscheidung eines zweiten Reaktionsproduktes zu untersuchen, so möchte er für die Reaktion nur solche Paare von Salzen wählen, deren zweites Reaktionsprodukt (z. B. $Mn(CNS)_2$) sich leicht in Wasser löst.

Jetzt gehe ich zur Beschreibung des Einflusses der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Niederschlagsformen von $BaSO_4$ über, und nachher werde ich Ihnen die Darstellungsweise der merkwürdigsten Form des $BaSO_4$-Niederschlags, die sogenannten „großzelligen Gallerten", und auch eine Reihe von Mikro- und Ultramikrophotographien von fast allen Niederschlagsformen, welche durch Veränderungen der Konzentration der reagierenden Lösungen erhalten werden können, demonstrieren.

Für die Erforschung des Einflusses der reagierenden Lösungen auf die $BaSO_4$-Niederschlagsform hatte ich Serien von Lösungen von Bariumrhodanat ($Ba(CNS)_2 \cdot 3\,H_2O$) und Mangansulfat ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) von verschiedenen Konzentrationen, von einer $^1/_{20000}$ normalen Lösung bis zur siebenfach normalen inklusiv, angefertigt. Die Lösungen wurden aus gewöhnlichen (möglichst reinen), im Handel vorkommenden Salzen dargestellt, wobei ich bei der Anfertigung der Lösungen die üblichen Meßzylinder und Kolben im Gebrauch hatte. Da die käuflichen Salze nicht immer genau dem theoretischen Gehalte der Stoffe entsprechen, und da die üblichen Meßgeräte nicht ganz genau graduiert sind, so hat man selbstredend die unten angegebenen Daten nur als annähernd zu betrachten.

Da für die Ziele meiner Arbeit ich keine besonders genauen quantitativen Messungen verfolgte, sondern nur qualitativ und annähernd quantitativ für eine möglichst große Zahl von Stoffen die Allgemeinheit des kolloiden und des kristalloiden Zustands zu beweisen strebte, ist die von mir angewandte Anfertigungsmethode der Lösungen ausreichend genau gewesen, und die Resultate traten mit vollkommener Deutlichkeit hervor.

Diese Deutlichkeit war das einzige wesentliche, was ich von meinen Versuchen verlangte.

Ich nehme an, daß keine besonderen Beweise erforderlich sind, um sich den Gedanken anzueignen, daß für die Feststellung der

Allgemeinheit eines gegebenen Zustands es von wesentlicher Bedeutung wäre, experimentell zu beweisen, daß dieser gegebene Zustand in der Tat den verschiedensten Stoffen unter entsprechenden physikalisch-chemischen Bedingungen qualitativ eigen ist.

Bezeichnen wir jetzt in großen Zügen die fünf Grundgebiete der Konzentrationen der reagierenden Lösungen, welche den charakteristischen Formen der $BaSO_4$-Niederschläge entsprechen. In das erste Gebiet schließen wir diejenigen Konzentrationen der reagierenden Lösungen ein, bei welchen sich unter den gewöhnlichen[1]) Laboratoriumsbedingungen keine Ausscheidung von Niederschlägen feststellen läßt.

Diese fünf Gebiete sind in der folgenden Tafel bezeichnet:

Konzentration der reagierenden Lösungen	Formen der entstandenen Niederschläge
I. Ca. $\frac{N}{20000}$ — ca. $\frac{N}{7000}$	Unter den gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen ist es nicht gelungen, eine Ausscheidung von Niederschlag zu beobachten.
II. Ca. $\frac{N}{7000}$ — ca. $\frac{N}{600}$	Der Niederschlag scheidet sich in der Form von vollflächigen Mikrokristallen aus.
III. Ca. $\frac{N}{600}$ — ca. $\frac{0{,}75\,N}{1}$	Der Niederschlag scheidet sich in Form von mikrokristallinischen Skeletten (Wachstumsfiguren) aus.
IV. Ca. $\frac{0{,}75\,N}{1}$ — ca. $\frac{3\,N}{1}$	Der Niederschlag scheidet sich in Form von verschiedenen „amorphen" und kolloiden Niederschlägen (ballenartigen, quarkartigen, flockigen und gallertartigen) aus, die mittels des Mikroskopes als kugelförmige Körner differenziert werden.
V. Ca. $\frac{3\,N}{1}$ — ca. $\frac{7\,N}{1}$	Der Niederschlag scheidet sich in solchen Formen kolloider Niederschläge aus, welche in der ersten Zeit ihrer Existenz weder mit dem Mikroskop noch mittels des Ultramikroskopes differenzierbar sind.

[1]) D. h. bei Gebrauch von mäßig großen Gefäßen und auch bei nicht allzu langen Beobachtungsperioden.

Jetzt werden wir die einzelnen Gebiete genauer betrachten.

Die Konzentration der reagierenden Lösungen von $^1/_{20000}$ normal entspricht fast der gewöhnlichen Sättigungskonzentration des Bariumsulfats bei 20° C (ca. 0,0003 g in 100 ccm des Lösungsgemisches nach Verlauf der Reaktion); dadurch ist die Nichtausscheidung eines Niederschlages leicht erklärt.

Bei Anwendung von Lösungen von $^1/_{20000}$ bis $^1/_{10000}$ normal konnte ich im Verlauf von mehreren Monaten keine Ausscheidung von $BaSO_4$ bemerken (über 1 Jahr). Es ist auch kaum zu erwarten, wie aus den Resultaten der Versuche mit konzentrierteren Lösungen hervorgehen wird, daß bei Konzentrationen von $^1/_{20000}$ bis $^1/_{10000}$ normal sich der Niederschlag vollständig früher als nach einigen Jahren bei ruhigem Stehen der Lösungen ausscheiden würde. In diesem Fall haben wir es mit den sog. übersättigten stabilen Lösungen zu tun, von welchen im zweiten Vortrage die Rede sein wird. Darum lasse ich dieselben nun außer Betracht und gehe zu den konzentrierteren Lösungen $^1/_{5000}$ bis $^1/_{1000}$ normal über. Die reagierenden Lösungen dieser Konzentrationen wurden in Quantitäten von je 1 l zusammengegossen.

Zuerst wurden Versuche mit reagierenden Lösungen einer Konzentration von ca. $^1/_{4000}$ und ca. $^1/_{5000}$ normal angesetzt. Während der ersten 2 Wochen konnte weder eine Opaleszenz noch irgendein Niederschlag am Boden des Gefäßes, an den Wänden oder an der freien Oberfläche der Flüssigkeit bemerkt werden. Nach ungefähr 1 Monate jedoch erschien auf dem Boden des Gefäßes ein äußerst feiner Anflug eines Niederschlages. Nach 2 Monaten wurde die Menge des Niederschlages auf dem Boden der konischen Jenaer Kolben (solche Kolben wurden von mir für die Versuche gebraucht, wobei die Halsöffnungen der Kolben mit Uhrgläsern dicht zugedeckt waren) etwas größer. Ich habe noch fast 4 Monate gewartet, so daß nach dem Zusammengießen der Lösungen fast ½ Jahr verflossen war. Dann goß ich die Lösung aus den Kolben vorsichtig ab, schnitt die Böden der Kolben heraus und wusch dieselben vorsichtig einige Male mit destilliertem Wasser (beim vorsichtigen Waschen ging der Niederschlag von den Böden nicht herunter, da er sehr fest am Glas haftete). Nachdem ich diese Böden getrocknet und mit einem Diamanten in kleine Stücke zerschnitten hatte, untersuchte ich dieselben unter dem Mikroskop (Achromat von Zeiß DD, Kom-

pensations-Okular 12, Vergrößerung ca. 660). Die Niederschläge in den beiden Kolben waren voneinander kaum zu unterscheiden. Wie Sie es aus der Betrachtung der Mikro-Photographien (Abb. 1—3) ersehen können, bestehen diese Niederschläge aus prächtig ausgebildeten, vollflächigen Kristallen, deren Länge bei einer 660fachen Vergrößerung häufig 2—2,5 cm erreicht, bei einer Breite von 0,5—1 cm.

Ebensolche Versuche habe ich mit Konzentrationen zwischen $^1/_{3000}$ und $^1/_{500}$ normal angestellt. Bei Anwendung von Lösungen dieser Konzentrationsgrade für die Reaktion kann man schon vor der Bildung eines Niederschlages am Boden die Entstehung einer Opaleszenz bemerken, welche ziemlich schnell in eine Trübung, von suspendierten Teilchen herrührend, übergeht.

In der folgenden Tafel habe ich die Resultate dieser Versuche zusammengestellt:

Die Konzentrationen der reagierenden Lösungen	Zeitraum von dem Augenblicke des Zusammengießens der Lösungen an bis zum deutlichen Erscheinen einer Opaleszenz	Zeitraum von dem Augenblicke des Zusammengießens der Lösungen an bis zum Absetzen des größten Teiles des Niederschlages
$\frac{N}{3000}$	6—8 Stunden	24 Stunden
$\frac{N}{2000}$	2—3 Stunden	10—12 Stunden
$\frac{N}{1000}$	3—5 Minuten	2—3 Stunden
$\frac{N}{500}$	Einige Sekunden	½—1 Stunde

Wie aus dieser Tafel ersichtlich ist, verläuft das Absetzen der Teilchen auf dem Kolbenboden bei der Konzentration von $^1/_{3000}$ normal am langsamsten, und die Teilchen behalten ihre ultramikroskopische Struktur länger, als es bei den Lösungen von höheren Konzentrationen vorkommt.

Es war interessant zu verfolgen, was für eine Form die ultramikroskopischen, kugelförmig erscheinenden Teilchen mit der Zeit annehmen würden. Ebenfalls war es interessant, den Veränderungen des nach 3 Stunden bei einer Konzentration von

$^1/_{1000}$ normal ausgeschiedenen Niederschlages von $BaSO_4$ nachzugehen. Dieser Niederschlag bestand (bei 1500facher Vergrößerung betrachtet) aus einer geringen Anzahl parallelepipedischer $BaSO_4$-Kriställchen (die größten unter diesen hatten eine Länge von 0,5 cm und eine Breite von 0,3 cm) und aus Aggregaten kleinster Körner, die bei den maximalen Vergrößerungen eines modernen Mikroskopes der Kugelgestalt nahe kamen.

Einen derartigen Niederschlag pflegt man als „amorph" zu bezeichnen. Nach ½ Jahre ruhigen Liegens unter der Mutterlauge, die ihn ausgeschieden hatte, bestand der bei einer Konzentration von $^1/_{3000}$ normal erhaltene Niederschlag fast vollständig aus vollflächigen $BaSO_4$-Kristallen. Die mittlere Länge derselben betrug bei 660facher Vergrößerung ca. 0,5—1 cm und die Breite 0,2—0,5 cm.

Der bei der Konzentration von $^1/_{1000}$ normal erhaltene Niederschlag bestand nach Verlauf desselben halben Jahres auch fast ausschließlich aus vollflächigen $BaSO_4$-Mikrokriställchen mit rechtwinkligen Umrissen. Bei einer 660fachen Vergrößerung war die Länge dieser Kristalle im Mittel 0,2—0,5 cm und die Breite 0,1—0,3 cm (Abb. 7).

Wenn man die Veränderungen des aus Lösungen von einer Konzentration von $^1/_{1000}$ normal erhaltenen Niederschlages nach Verlauf von bestimmten Zeiträumen vom Momente des Zusammengießens der reagierenden Lösungen an verfolgt, so kann man folgendes beobachten: im Laufe der ersten Stunden nach dem Zusammengießen der Lösungen besteht der größte Teil des sich ausscheidenden Niederschlages aus Körnern, welche bei maximaler Vergrößerung des Mikroskopes kugelförmig erscheinen (Abb. 4). Nach 12 Stunden vom Momente des Zusammengießens der Lösungen an besteht der am Boden abgelagerte Niederschlag aus kleinen parallelepipedischen Mikrokriställchen verschiedener Größe und aus Aggregaten kugelförmiger Körner, was man auf den Mikrophotographien bei 660facher und 1500facher Vergrößerung sehen kann (Abb. 5 und Abb. 6). Nach 1 Monat kann man deutlich sehen, daß die Mikrokriställchen an Größe zugenommen haben, aber Aggregate von kugelförmigen Körnern noch in beträchtlichen Mengen vorhanden sind. Erst nach Verlauf eines ½ Jahres sind diese Aggregate fast vollständig verschwunden, und alsdann besteht der Niederschlag ausschließlich aus vollflächigen Mikrokristallen, deren Mikrophotographie Abb. 7 demonstriert.

Abb. 1.

Abb. 2.

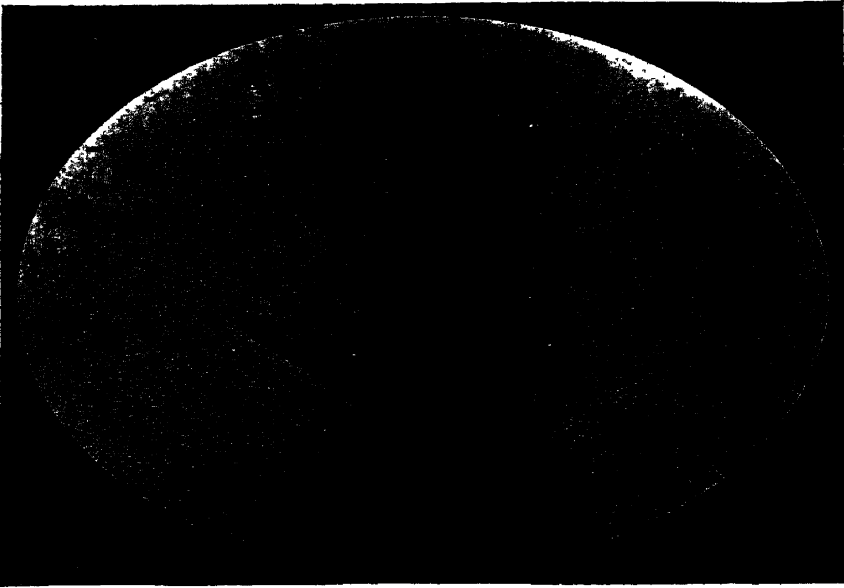



Abb. 3.

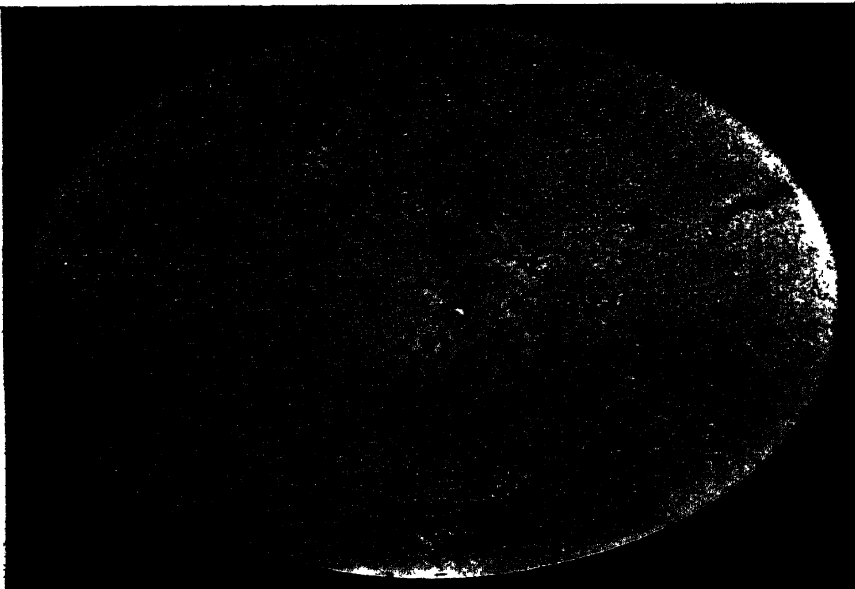



Abb. 4.

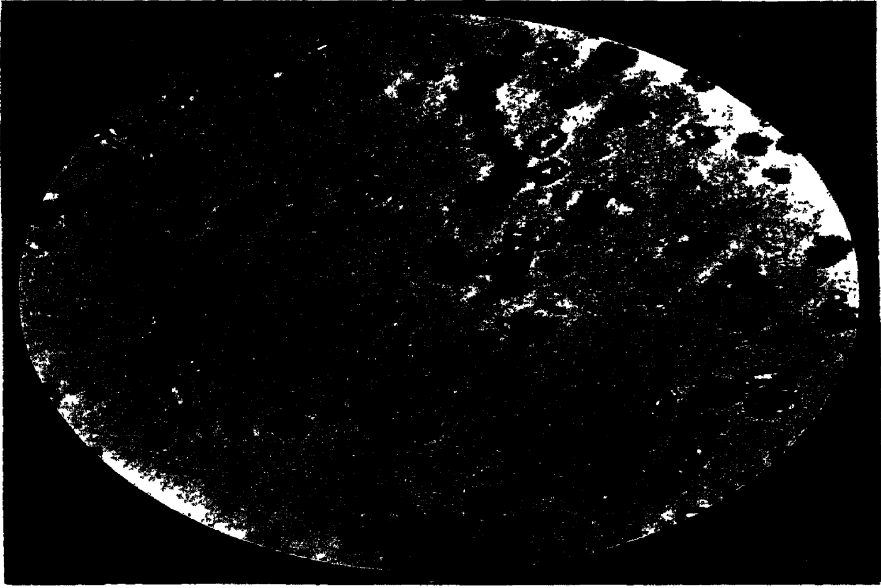



Abb. 5.

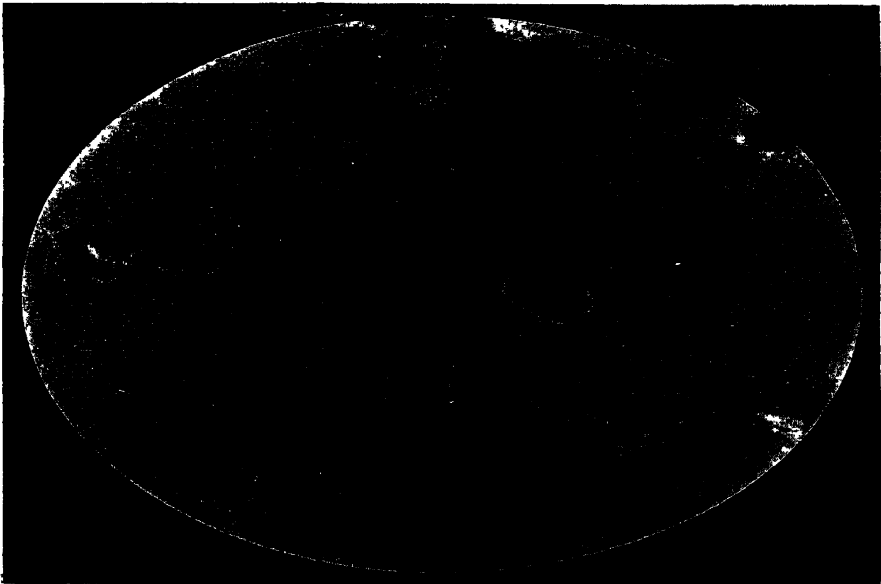



Abb. 6.

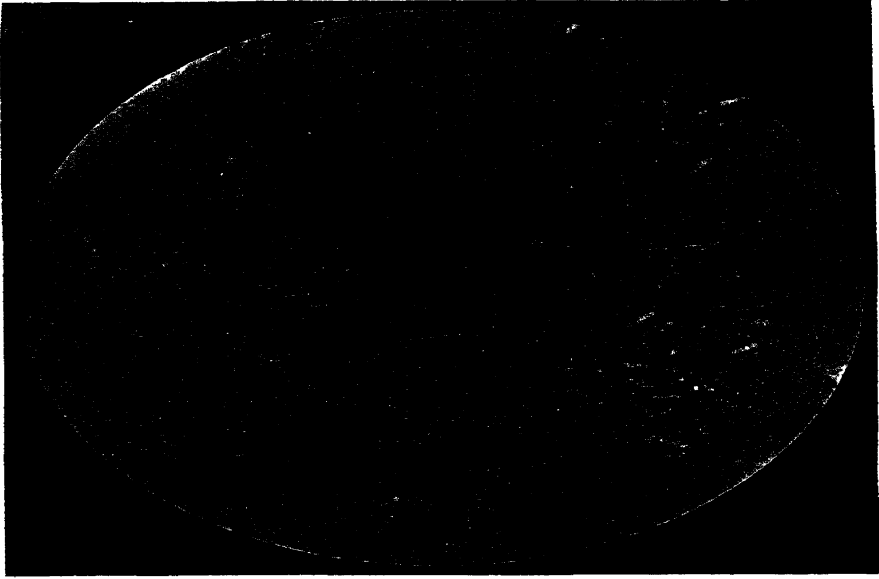



Abb. 7.

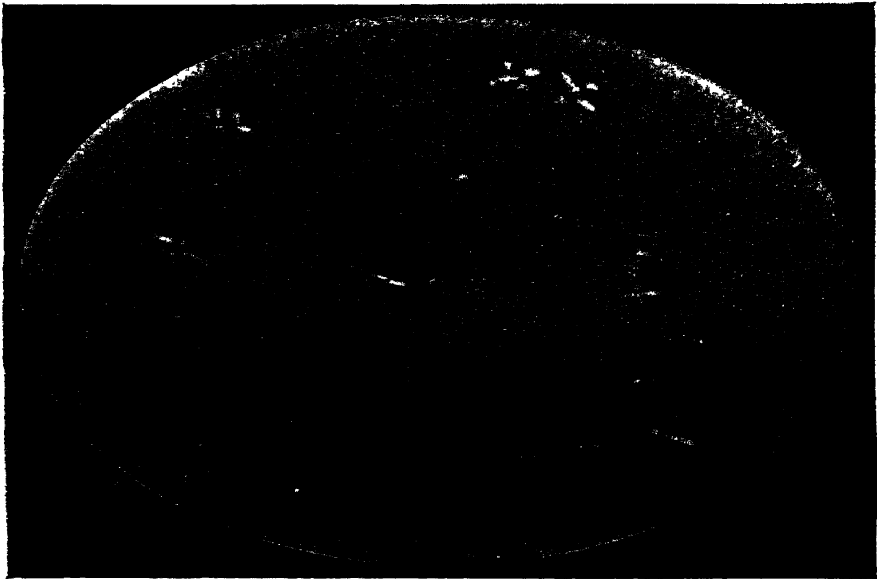



Abb. 8.

Ich habe mit einer gewissen Ausführlichkeit die Veränderungen, welche von den aus schwachen Konzentrationen der reagierenden Lösungen ($^1/_{3000}$ bis $^1/_{1000}$ normal) erhaltenen $BaSO_4$-Niederschlägen durchlaufen werden, behandelt, um Ihnen experimentell nachzuweisen, daß der Prozeß des Verschwindens der kleinen Körner (und deren Aggregaten) auch bei nicht allzu gering löslichen Körpern wie BaSO (0,0002 g in 100 g Wasser bei Zimmertemperatur) ein langsam fortschreitender, Monate lang dauernder Prozeß ist.

Jetzt werden wir die Niederschlagsformen des $BaSO_4$ bei immer steigender Konzentration der reagierenden Lösungen weiter untersuchen, wobei ich meinen Vortrag mit Mikrophotographien illustrieren werde. Je näher man der Konzentration von $^1/_{600}$ normal kommt, desto geringer wird die Anzahl der vollflächigen Mikrokristalle, und bei einer Konzentration von $^1/_{100}$ normal werden sie durch kompakte, sternförmige Mikroskelette und durch einen feinen, nadelförmigen Niederschlag ersetzt.

Bei Anwendung von Tropfen der Lösungen[1]) zur Erzeugung der Reaktion, welche auf Objektträgern angestellt wurde, um die mikroskopische Untersuchung schon vom Beginn des Niederschlages an zu ermöglichen (aus großen Volumina der reagierenden Lösungen werden Mikroskelette und Nadeln von größeren Dimensionen erhalten als aus kleinen Volumina bzw. aus Tropfen, wie überhaupt das Volumen einen Einfluß auf die Korngröße des Niederschlages ausübt, wovon später die Rede sein wird), beträgt die maximale Größe dieser Mikroskelette[2]) (dieser kristallinischen Wachstumsfiguren) bei 1500 facher Vergrößerung ca. 0,7—1 cm. Die Größe der Nadeln bei derselben Vergrößerung schwankt zwischen einigen Millimetern und Bruchteilen eines Millimeters, so daß die kleinsten der Körner, die sich mitten im feinen, nadelförmigen Niederschlage befinden, sogar bei maximalen Vergrößerungen als kaum bemerkbare Punkte erscheinen (Abb. 8 und Abb. 9).

---

[1]) Es wurden von mir auch die Erscheinungen beim Niederschlagen von $BaSo_4$ aus großen Volumina der reagierenden Lösungen untersucht.

[2]) Hier wäre zu bemerken, daß man, wenn man die Reaktion in größeren Volumina der reagierenden Lösungen und nicht in der zwischen Objektträger und Deckglas angepreßten Schicht ausführt, an Stelle von abgeblatteten, räumlichen Wachstumsfiguren (nach allen Seiten hin wohl entwickelt) erhält. (Siehe unten die Mikrophotographien der NaIl-Niederschläge).

Abb. 9.

Abb. 10.

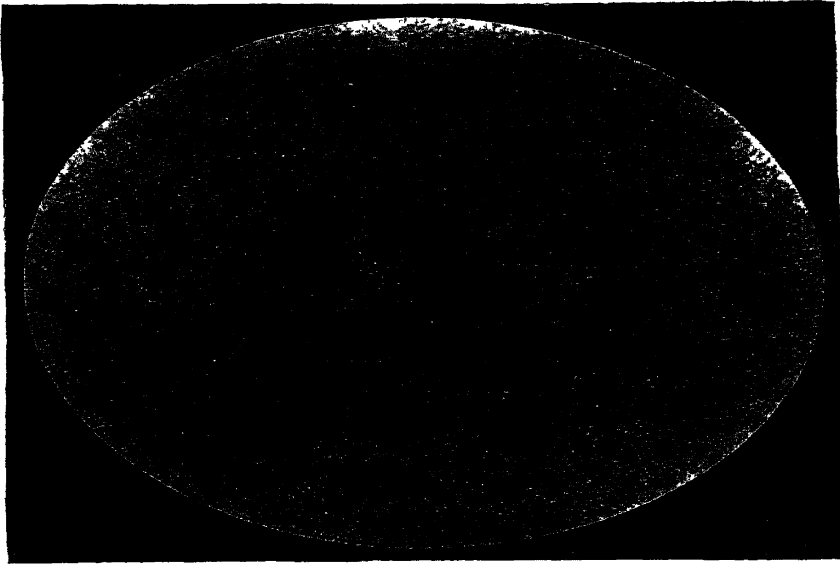



Abb. 11.

Abb. 12.

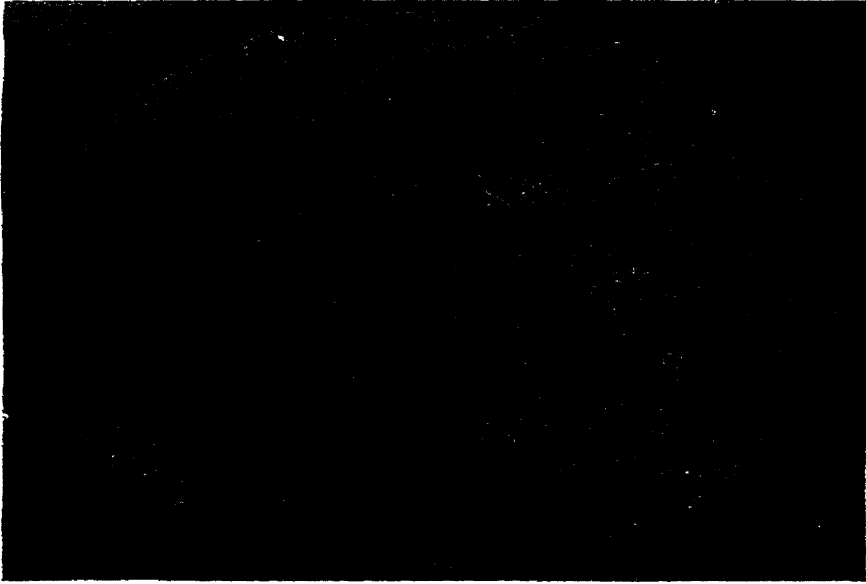



Fig. 13.

Abb. 14.

Bei den Konzentrationen zwischen $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ normal werden die kompakten, sternförmigen Mikroskelette durch durchbrochene mikroskopische Sternchen ersetzt, die von ziemlich langen Nadeln begleitet sind (Abb. 10 und Abb. 11),

Bei Anwendung von Tropfen der reagierenden Lösungen liegt das Maximum der Dimensionen der krystallinischen Körner (Skelette) in der Nähe von Konzentrationen von $\frac{N}{20}$ -- $\frac{N}{10}$, im Vergleich zu den Niederschlägen, die sich aus schwächeren, resp. stärkeren Konzentrationen ausscheiden. Bei einer 1500 fachen Vergrößerung sind diese Mikroskelette zuweilen über 1 cm groß (Abb. 12).

Bei der Konzentration N/5 besteht fast der gesamte Niederschlag aus Mikronadeln; sternförmige Mikroskelette werden dagegen sehr selten angetroffen; die maximale Länge der Mikronadeln übersteigt bei 1500 facher Vergrößerung selten 3 mm (Abb. 13 und Abb. 14).

Bei der Konzentration 0,75 normal ist der Niederschlag schon so feinkörnig, und die Körner sind so miteinander verwirrt, daß bei 1500 facher Vergrößerung die Form von Mikronädelchen kaum zu erkennen ist (Abb. 15).

In der Nähe von n/1-Konzentration fängt die Bildung von „amorphen“ Niederschlagsformen an.

Schon wenn man sich der Konzentration N/1 nähert, bemerkt man, daß die Tropfen und kleinen Ströme der eingegossenen, reagierenden Lösungen (von größerem spezifischem Gewicht) von einem für $BaSO_4$ normalerweise weißen Niederschlage bedeckt werden. Die so gebildeten Zellen zerfallen sofort in einen voluminösen, feinen, flockigen Niederschlag. Bei mikroskopischer Betrachtung sieht man Flocken von verschiedener Größe und einen feinkörnigen Niederschlag. Die Flocken sind in kugelförmige Körner differenziert, deren Dimensionen so gering sind, daß sie bei 1500 facher Vergrößerung als Punkte erscheinen (Abb. 16 und Abb. 17).

Bei einer Konzentration der reagierenden Lösungen in der Nähe von 2 n wird folgende interessante Erscheinung beobachtet. Bei sehr vorsichtigem Eingießen (längs der Wand des Reagensgläschens) von Tropfen einer 2 n-Lösung von Bariumrhodanat in eine 2 n-Lösung von Mangansulfat werden diese Tropfen

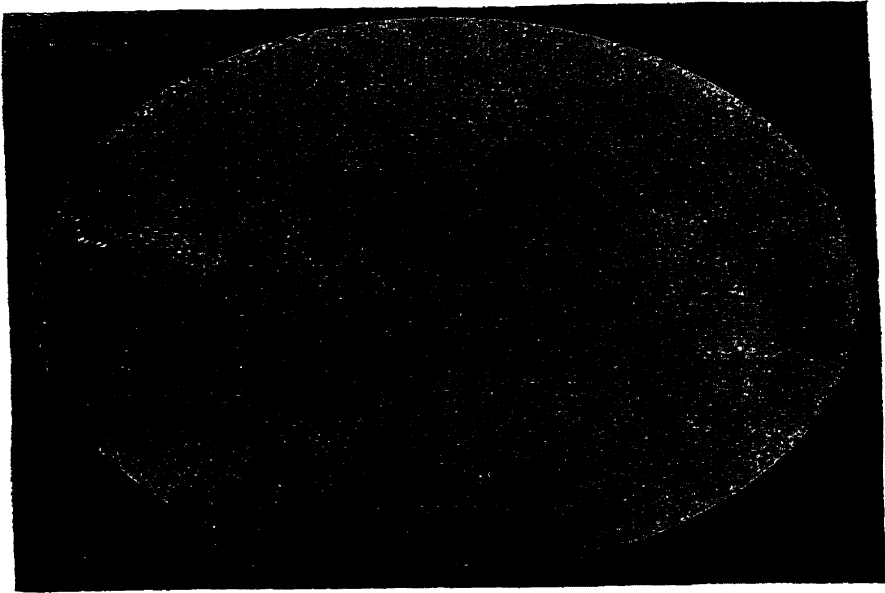



Abb. 15.

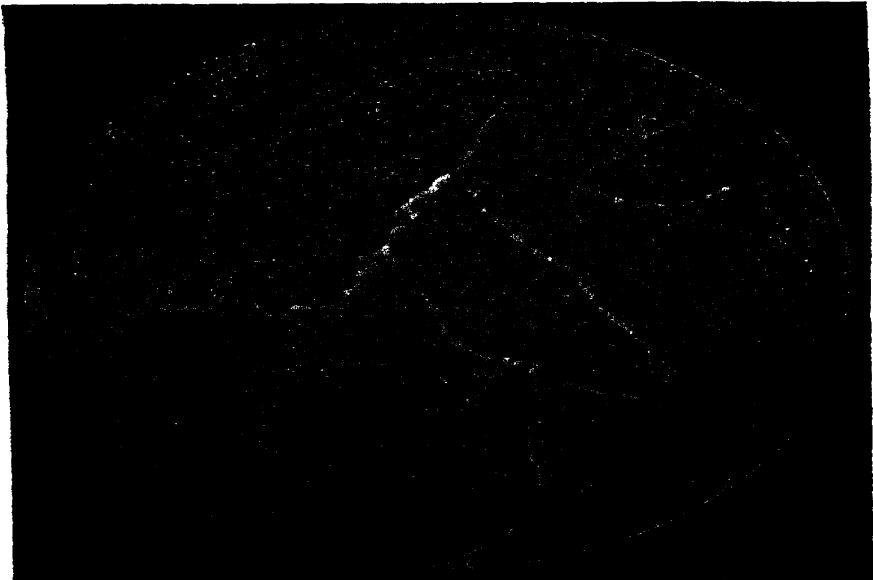



Abb. 16.

im ersten Moment von vollständig farblosen, wasserhellen, gallertartigen Hüllen bedeckt, die sich im Laufe von einigen Sekunden mit Falten bedecken, sich trüben und in einen flockigen, voluminösen, weißen $BaSO_4$-Niederschlag zerfallen. Gewöhnlich stellt das mikroskopische Bild (bei vorsichtiger Darstellung des Präparates) folgendes dar: das ganze Gesichtsfeld ist von einem feinen Häutchen überzogen, das mit sonderbaren Fältchen und Rissen bedeckt ist. Einige Teile des Häutchens (Abb. 18) sind in kugelförmige Körner differenziert (bei einer 1500fachen Vergrößerung erscheinen diese Körner als Punkte); andere Teile des Häutchens sind durch Risse in kleine, mikroskopisch undifferenzierbare Stückchen von unregelmäßiger Form zersplittert; manchmal sind diese Stückchen äußerst fein. Bei schnellem Zusammengießen der 3 n-Lösungen werden halbdurchsichtige (teilweise durch scheinende), gallertartige Flocken gebildet. Beim Zusammengießen derselben Lösungen bei 100° C fällt ein weißer, voluminöser, kleinflockiger Niederschlag aus; gießt man aber die eine Lösung tropfenweise in die andere (bei 20° C), so bilden sich wasserklare Zellchen.

Bei der Konzentration 4 n trüben sich die beim Zusammengießen entstehenden durchsichtigen Zellchen sehr schnell; bei Zusammengießen der reagierenden Lösungen bei 100° C bildet sich eine halbdurchsichtige, großzellige Gallerte, die aber schnell in Flocken zerfällt.

Bei einer Konzentration von 5 n wird eine großzellige Gallerte gebildet sowohl bei 20° C als auch bei 100° C, nur geht im letzten Falle die Trübung der Gallerte schneller vor sich. Wenn man bei der Konzentration von 5 n gleiche Volumina der reagierenden Lösungen (der Versuch wird in einem Probierglase ausgeführt) abgießt und dieselben stark schüttelt (wozu die Öffnung des Glases mittels eines Korkens zugestopft wird), so wird eine vollständige Gelatinierung beobachtet und eine klebrige, plastische Substanz feinflockigen $BaSO_4$-Niederschlages erhalten, welcher die gesamte Lösung absorbiert hat.

Kommt man von der 5 n-Konzentration allmählich zur 7 n-Konzentration, so wird die Bildung einer immer beständiger werdenden, durchsichtigen, großzelligen Gallerte sowohl bei 20° C wie auch bei 100° C beobachtet. Bei der 7 n-Konzentration bleiben die einzelnen Zellen der Gallerte im Laufe einiger Stunden vollständig durchsichtig (Abb. 19 und Abb. 20).

Die Erscheinung der vollständigen Gelatinierung tritt bei

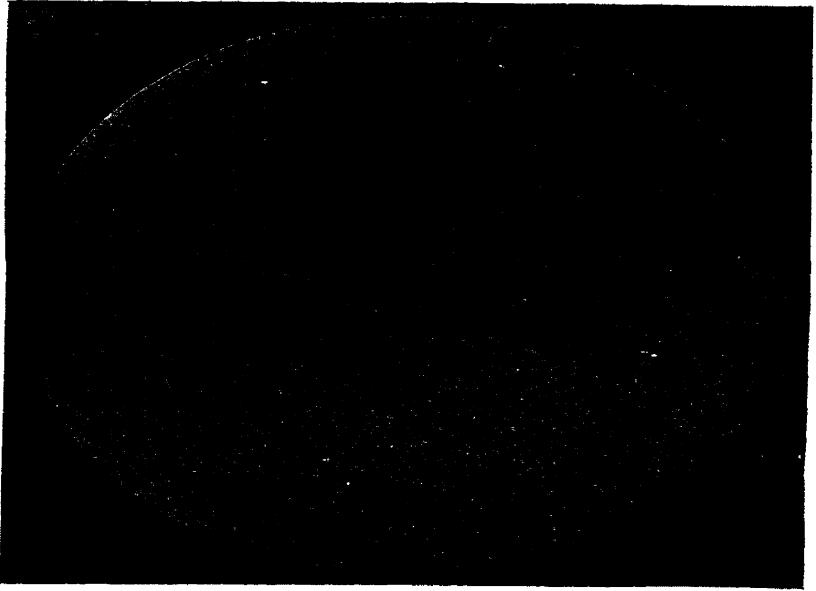



Abb. 17.

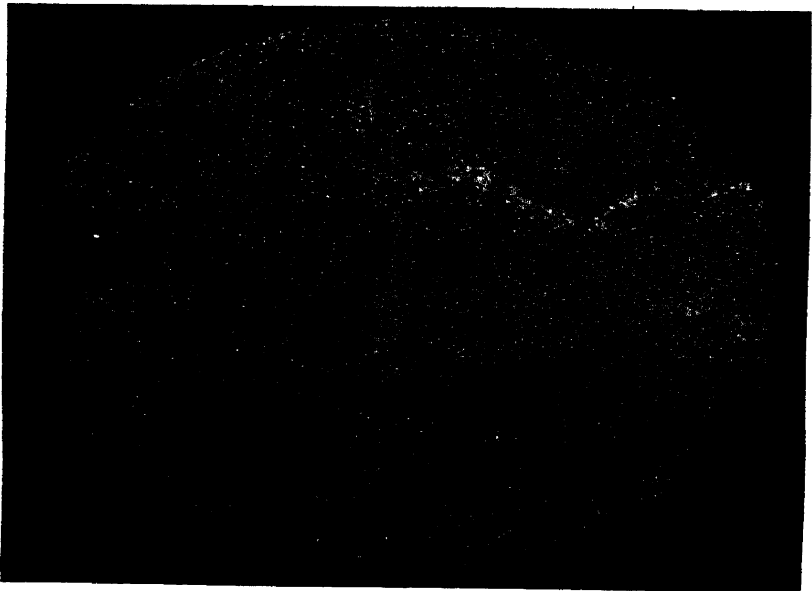



Abb. 18.

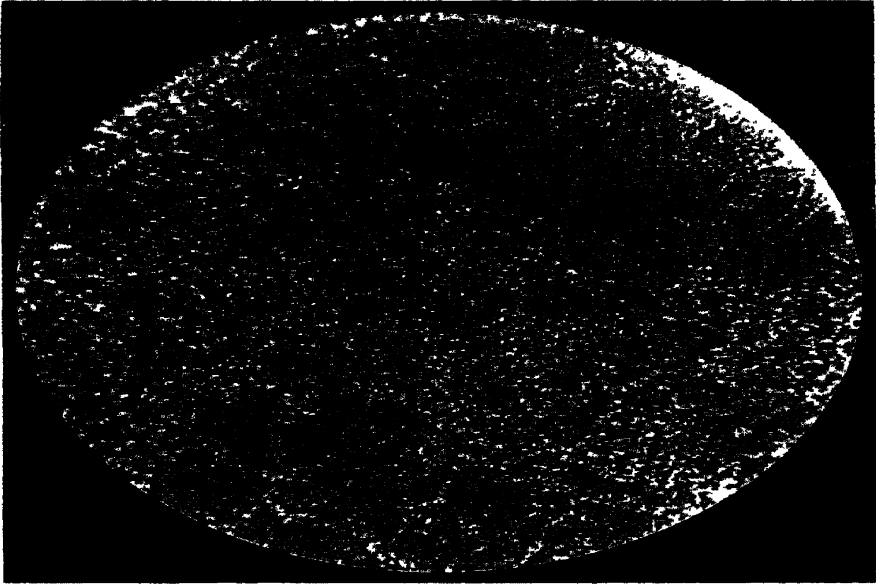



Abb. 19.

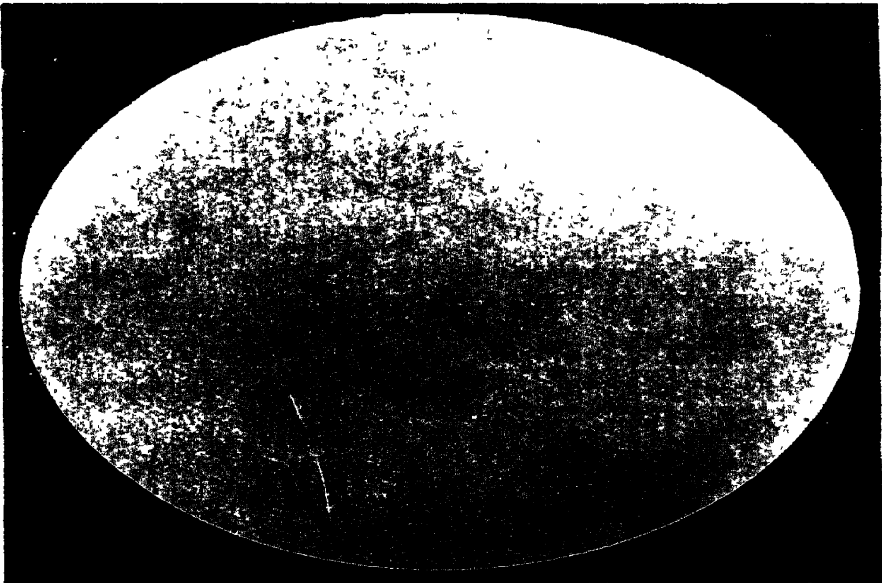



Abb. 20.

höheren Konzentrationen als 5 n noch schärfer hervor, und die bei Konzentration von 7 n entstehende Masse ist teilweise durchscheinend.

§ 5. Einfluß des Zeit-Faktors und anderer Faktoren auf die Veränderung der Struktur der $BaSO_4$-Niederschläge.

Ungefähr nach 24 Stunden zerfallen allmählich alle großzelligen $BaSO_4$-Gallerten spontan in andere Niederschlagsformen und wandeln sich in einem voluminösen weißen Niederschlag um. Dieser Niederschlag ist sehr plastisch.

Die feinflockigen, durch spontanes Zerfallen der beständigsten großzelligen Gallerten entstandenen Niederschläge halten sich bei 20° C unter der Lösung, aus welcher sie ausgeschieden waren, ohne merkliche (mittels des Mikroskopes sichtbare) Strukturveränderung viele Monate lang. Während dieser Zeit erleiden diese Niederschläge (wie wir später sehen werden) zweifellos Strukturveränderungen, die aber äußerst schwer, wenn nicht sogar unmöglich mikroskopisch festzustellen sind, Ein Niederschlag, der ungefähr 1 Jahr mit der Lösung bedeckt aufbewahrt wurde, bestand bei 1500facher Vergrößerung aus Mikroflocken und feinsten Körnern von unregelmäßig abgerundeter Form. Ein ebensolcher Niederschlag, der unter reinem Wasser 5 Monate bei Zimmertemperatur gelegen hatte, erlitt während dieser Zeit keine mikroskopisch bemerkbaren Strukturveränderungen. Als jedoch derselbe Niederschlag sich im Laufe von 3 Wochen in stürmisch siedendem Wasserbefand, ist er teilweise in einen mikrokristallinischen Zustand übergegangen, obgleich die Kristalle sehr klein waren.

In heißem, stark durch Salzsäure angesäuertem Wasser ist bei scharfen Temperaturschwankungen zwischen 100—20° C derselbe flockige Niederschlag im Laufe von 5—7 Tagen (je nach den Versuchsbedingungen) vollständig in große, vollflächige Mikrokristalle übergegangen.

Es geht hieraus hervor, daß der flockige Niederschlag die relativ beständigste Form im Vergleich zu allen anderen amorphen Formen der Bariumsulfat-Niederschläge ist. Ich muß Sie darauf aufmerksam machen, daß diese Folgerung sich auf die Ausscheidung der Niederschläge von $BaSO_4$ bei seinen Darstellungsreaktionen in wässerigem Medium bezieht.

§ 6. Großzellige Gallerten von $BaSO_4$ und die Erscheinung einer vollkommenen Gelatinierung. Prozesse, welche im Laufe der Zeit sich in den Zellenhäutchen der Gallerten abspielen.

Jetzt werde ich Ihnen die Darstellung einer großzelligen Gallerte und die Erscheinung einer vollständigen Gelatinierung demonstrieren und Ihnen zugleich eine Reihe Mikrophotographien zeigen, welche die Veränderungen illustrieren, die im Laufe der Zeit in den gallertartigen Häutchen, welche die Wände der Zellen bilden, vorkommen.

Ich nehme zwei konzentrierte reagierende Lösungen von $Ba(CNS)_2$ und $MnSO_4$ und gieße die eine tropfenweise zur anderen. Sie sehen, wie sich die Tropfen und Strömchen der eingegossenen reagierenden Lösung sofort mit einer gallertartigen Hülle von $BaSO_4$ bedecken, und wie diese Tropfen und Strömchen sich auf den Boden niedersetzen, wobei sich ein System bildet, welches ich „großzellige Gallerte" genannt habe. Wenn die äußere und die innere (die sich innerhalb der Zellen befindende) der reagierenden Lösungen nicht isosmotisch sind (bei sehr konzentrierten Lösungen ist eine Isoosmosität sehr schwer zu erreichen), und — die Zellenhäutchen sind fast für alle Salze praktisch undurchdringlich und bilden sozusagen „Überultrafilter" — nur Wasser durchlassen, so tritt, je nach dem Verhältnis der osmotischen Drucke, entweder Zusammenschrumpfen oder Aufquellen der Zellen ein. Im letzten Falle verteilen sich die Zellen allmählich gleichmäßig in der Flüssigkeit; und wenn beide reagierenden Lösungen farblos, und die Zellenhäutchen vollständig durchsichtig sind, so erhält man gelegentlich ein System, welches einer homogenen Flüssigkeit ganz auffallend ähnlich ist; selbstredend kann das nur so lange dauern, bis die Zellenhäutchen sich zu trüben beginnen.

Indem man die in bezug auf die Zellen äußere reagierende Lösung durch Zugießen einer stärkeren resp. einer schwächeren reagierenden Lösung konzentriert bezw. verdünnt, kann man auf Wunsch die Zellen entweder zum Sinken bringen, wobei sie sich am Boden des Glases niedersetzen oder dieselben frei in der Flüssigkeit herumschwimmen lassen oder schließlich die Zellen an der freien Oberfläche der Flüssigkeit sich ansammeln lassen. Diese Erscheinung eines allmählichen Aufsteigens der Zellen wird durch Abb. 21—24 klar werden.

Wenn ich nun von Neuem eine großzellige Gallerte erhalten will, so gieße ich in ein Probierglas gleiche Volumina der reagieren-

Abb. 21.

Abb. 22

Abb. 23.

den Lösungen von einer ca. 7 fach normalen Konzentration hinein; wenn ich den Inhalt des Glases stark schüttle, so findet die vollkommene Gelatinierung statt, von welcher ich früher gesprochen habe. Sie sehen, daß ich das Probierglas senkrecht, mit der Öffnung nach unten, halte, wobei nichts herausfließt: es hat sich eine dichte Masse gebildet, welche die Flüssigkeit (die Mutterlauge) aufgesogen hat.

Sie haben bereits gehört, daß die großzellige Gallerte mit der Zeit in einen kleinflockigen Niederschlag zerfällt. Jetzt werde ich Ihnen eine Serie von Mikrophotographien zeigen, welche den Verlauf dieses Prozesses unter dem Mikroskop anschaulich klarlegen.

Abb. 25 stellt das Zellenhäutchen der Gallerte von Bariumsulfat in den ersten Momenten seiner Existenz dar. Das Zellenhäutchen hat zuerst weder Falten noch Risse. Die Linie auf der Photographie entspricht der Grenze zwischen der Zelle und der umgebenden Lösung. Wie Sie sehen, ist das Zellenhäutchen in den ersten Momenten seiner Existenz auch bei maximalen Ver-

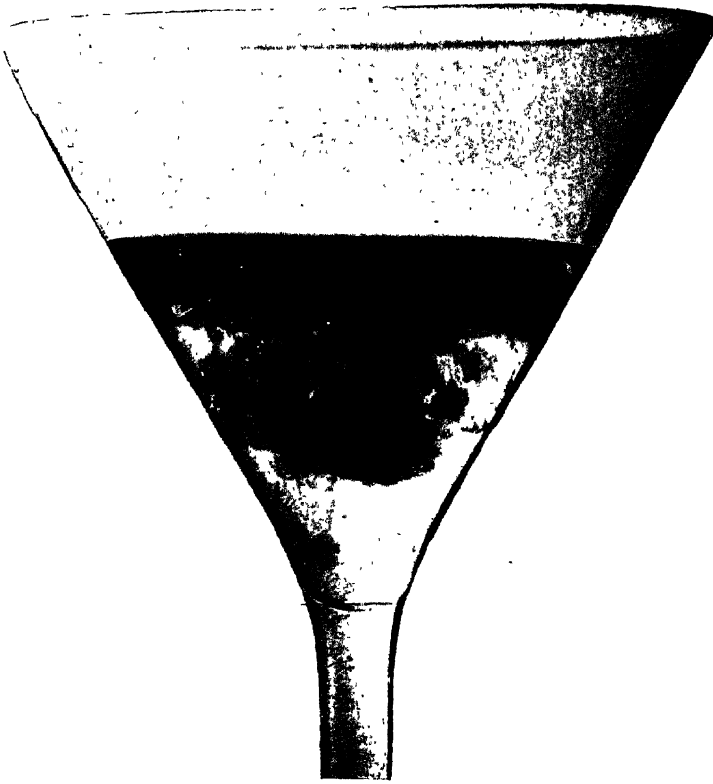



Abb. 24.

größerungen des Mikroskopes nicht in Körner differenziert; das mikroskopische Bild ist kaum zu unterscheiden von dem Bilde, daß Sie bei der Betrachtung eines reinen Objektträgers vor Augen gehabt hätten.

In Abb. 26 sehen Sie den Beginn der Entstehung der Risse auf dem Zellenhäutchen, welches bisher ganz glatt erschien.

Die beiden nächsten Mikrophotographien (Abb. 27 und 28) zeigen den Zuwachs der Zahl der Risse im Laufe der Zeit.

Abb. 29 stellt das Zellenhäutchen im Stadium einer vollständigen Differenzierung dar, und Abb. 30a dürfte Ihnen einen Begriff geben, auf welche Weise die Zellenhäutchen in Flocken zerfallen, aus welchen der voluminöse, feinflockige Niederschlag, von dem ich schon gesprochen habe, eigentlich besteht.

Abb. 30b und Abb. 30c zeigen gleichfalls den Zustand der Zellenhäutchen vor der Entstehung der Risse; wie Sie bemerken, sind die

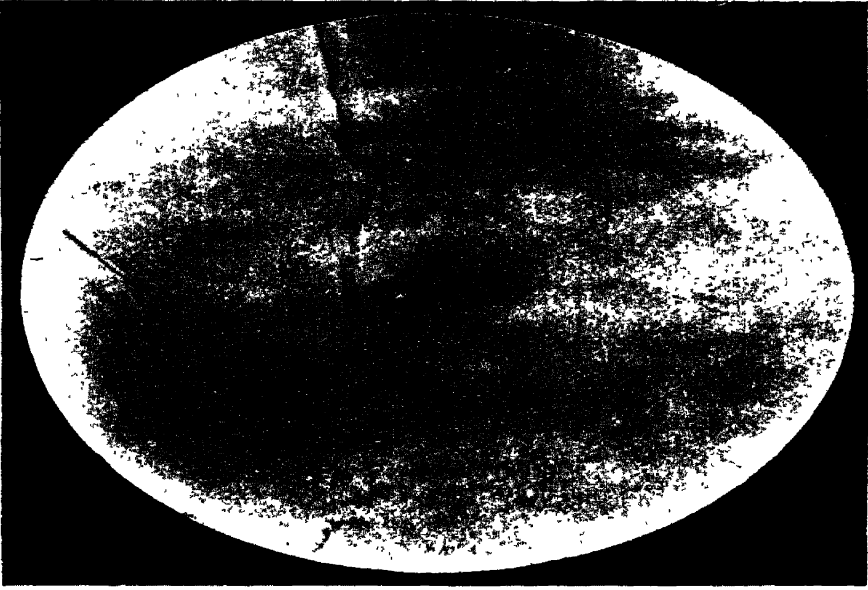



Abb. 25.

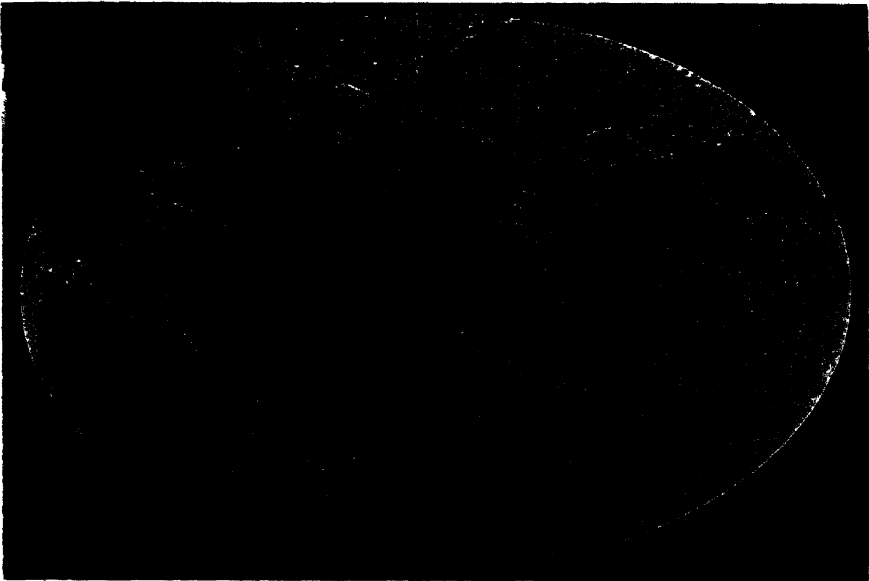



Abb. 26.

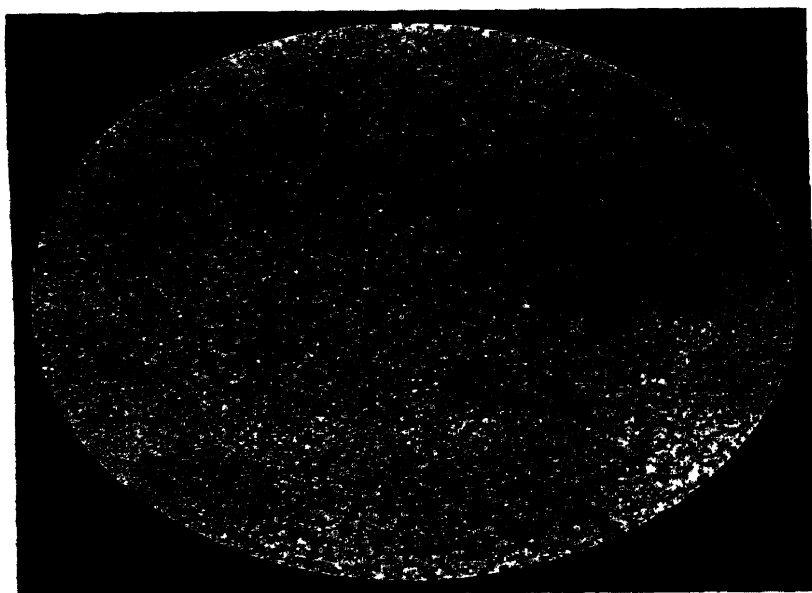



Abb. 27.

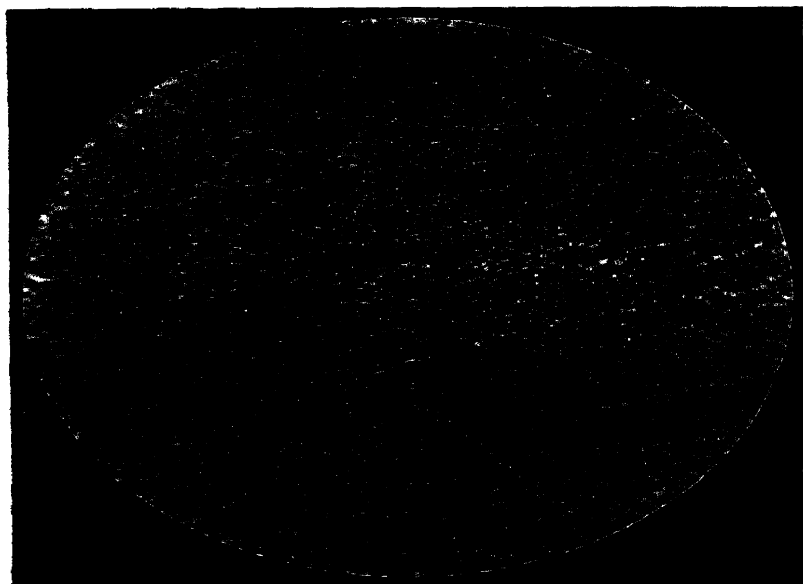



Fig. 28.

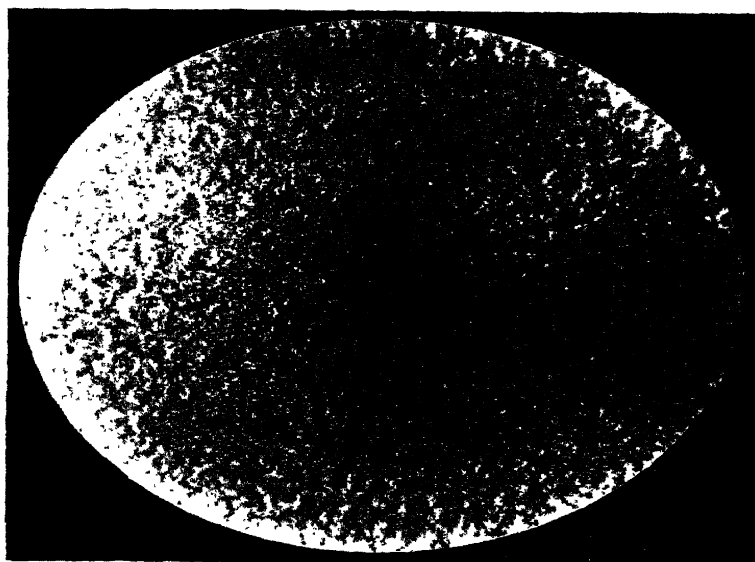



Abb. 29.

Abb. 30a.

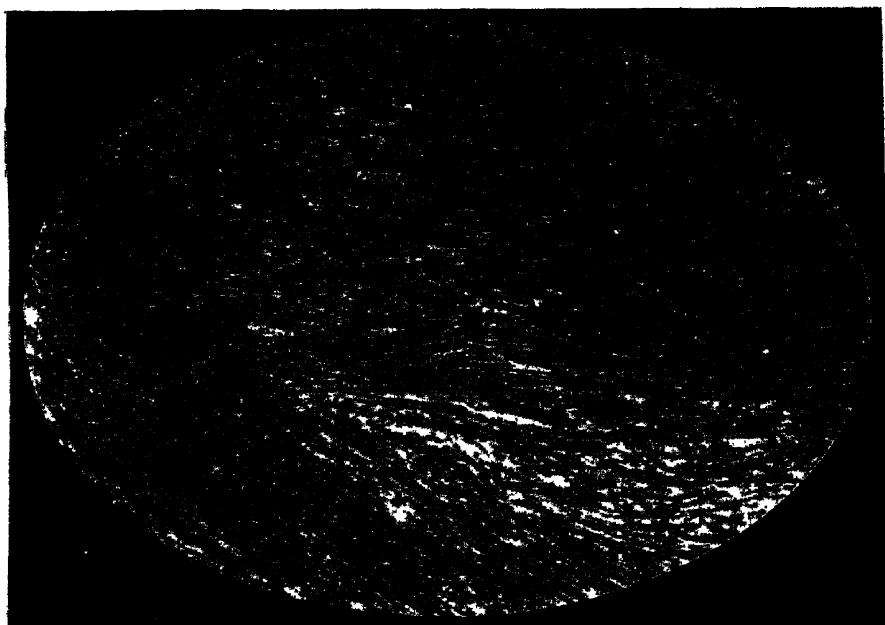



Abb. 30 b.

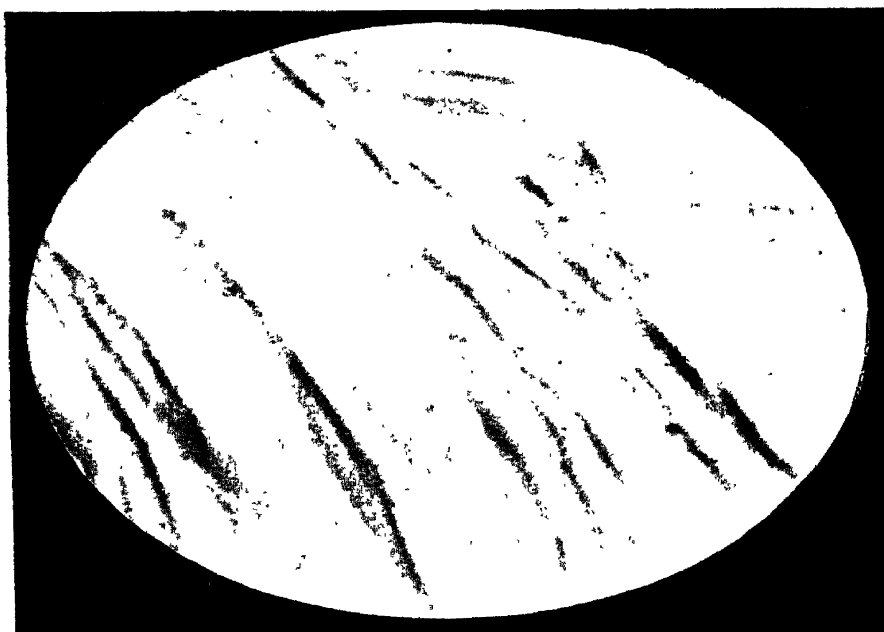



Abb. 30 c.

Häutchen mit Falten bedeckt, sind also nicht mehr glatt, wie sie auf der ersten, von mir gezeigten Mikrophotographie erscheinen. Diese Falten entstehen in den Zellenhäutchen durch das osmotische Zusammenziehen, und außerdem können sie durch unvorsichtiges Herstellen des mikroskopischen Präparates verursacht werden z. B. während des Auflegens des Deckglases.

Bei einer ultramikroskopischen Untersuchung der Struktur der Zellenhäutchen kann man zuweilen sehr interessante Phänomene beobachten. Vor allen Dingen ermöglicht das Ultramikroskop Ungleichartigkeiten der Struktur in solchen Fällen herauszufinden, wo das Mikroskop machtlos ist. Ich werde Ihnen zwei Aufnahmen von einem Zellenhäutchen demonstrieren: (Abb. 31 und Abb. 32) eine mikroskopische und eine ultramikroskopische. Die Unterschiede zwischen beiden Aufnahmen sind ohne weiteres klar.

Die Mikrophotographie stellt ein mit Falten bedecktes Zellenhäutchen vor; ja sogar einzelne Falten erscheinen ziemlich undeutlich. Die Ultramikrophotographie zeigt nicht nur die Falten, welche als glänzendhelle Linien auf schwarzem Grunde erscheinen, sondern auch die Differenzierung in Teilchen (Körner); an einzelnen Stellen sieht man große Mengen dieser Körner, und diese Stellen erinnern an die Teile der „Milchstraße" am Himmel, welche von kleinen Sternchen dicht besät sind. Es ist interessant zu bemerken, daß das Ultramikroskop in der Nähe von den Zellenhäutchen nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Teilchen zeigt, welche sich von den Häutchen abgerissen haben und sich in einer ziemlich lebhaften Brownschen Bewegung befinden.

Jetzt werde ich Ihnen noch zwei Ultramikrophotographien der Zellenhäutchen zeigen; diese beiden Präparate sind mikroskopisch nicht in Teilchen differenzierbar, und ihre körnige Struktur kann nur mittels des Ultramikroskopes entdeckt werden. Auf der ersten Ultramikrophotographie (Abb. 33) sehen Sie ein Bild, welches Sie an die konzentrische Struktur des Achats oder an die sogenannte rhythmische Kristallisation oder vielleicht an die allgemein bekannten Liesegangschen Ringe erinnern dürfte; außerhalb dieser Ringe befinden sich die einzelnen ultramikroskopischen Teilchen, welche sich von den Zellen abgerissen haben, — das sind die Teilchen, von denen ich soeben gesprochen habe. Unter dem Ultramikroskop erinnert dieses Präparat an ein Spitzengewebe, dessen Muster aus glänzenden und leuchtenden Körnern besteht.

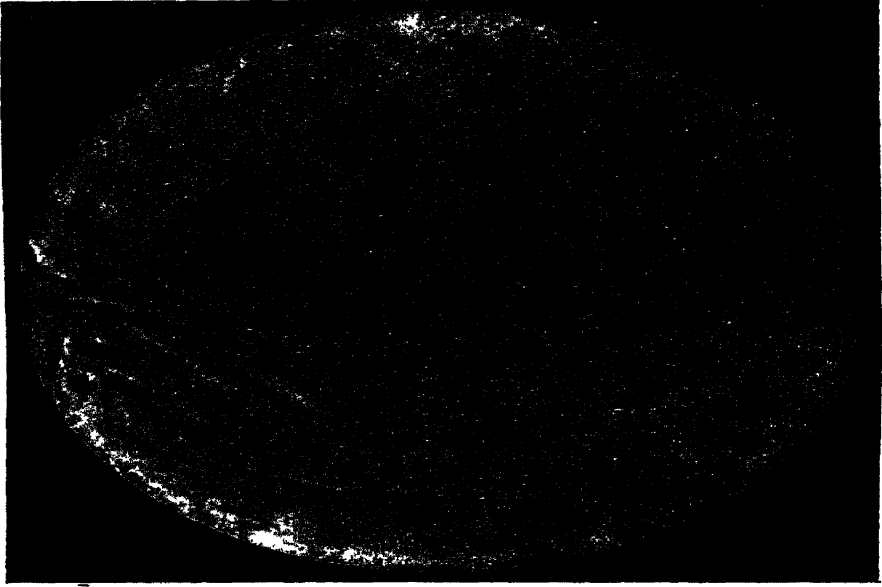



Abb. 31.

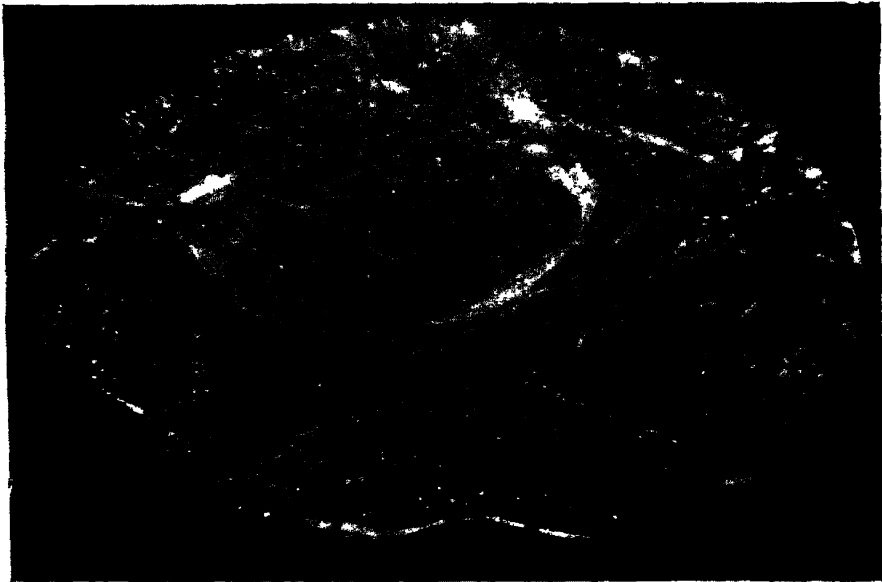



Abb. 32.

Die zweite Ultramikrophotographie (Abb. 34) stellt ein mikroskopisches Strömchen der reagierenden Lösung dar, welches aus einem mikroskopischen Risse am Zellenhäutchen herausgeflossen ist; dieses Strömchen wurde, sobald es in die zweite reagierende Lösung geriet, sofort von einer gallertartigen Hülle bedeckt und verbreitete sich in der Flüssigkeit, einem sich windenden Wurm ähnlich. Die gallertartigen Wändchen dieser langen und dünnen wurmartigen Zelle bestehen gleichfalls aus sehr kleinen, ultramikroskopischen Teilchen; in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Spiralen dieser Wurmzelle können Sie zahlreiche, von dessen Häutchen abgerissene ultramikroskopische Teilchen bemerken; diese Teilchen sind auf der Aufnahme nicht ganz deutlich sichtbar, weil sie nicht vollständig im Fokus sind. Es ist sehr wichtig zu bemerken, daß bei den Zellhäutchen der $BaSO_4$-Gallerten, welche aus reagierenden Lösungen von höheren Konzentrationen erhalten werden, in den ersten Momenten ihrer Existenz auch ultramikroskopisch keine Struktur nachgewiesen werden kann.

Die Ultramikrophotographien wurden ungefähr ¼ bis ½ Stunde nach der Entstehung der Zellen aufgenommen.

Sie erinnern sich gewiß, daß sehr schwache reagierende Lösungen nicht sofort unter dem Mikroskop sichtbare Teilchen ausscheiden (Abb. 20), und daß die reagierende Mischung der Lösungen längere Zeit sogar keine Opaleszenz zeigte, d. h. daß das Gemisch der reagierenden Lösungen unter dem Ultramikroskop homogen erschien, ebenso wie die Zellenhäutchen in den ersten Momenten ihrer Entstehung (Abb. 35).

§ 7. Schlußfolgerungen über den Einfluß der Konzentration und der Zeit auf die Struktur der Niederschläge.

So haben Sie also an dem Beispiele des Bariumsulfats gesehen, daß wir beim stufenweisen Übergang von den schwächeren Konzentrationen der reagierenden Lösungen zu den stärksten in beiden extremen Fällen der Konzentration (d. h. bei sehr schwachen und bei sehr starken Konzentrationen) solche Systeme finden, die vorübergehend ultramikroskopisch-homogen sind.

An den beiden extremen Enden der Konzentrationsreihen schließen sich an die eben besprochenen Systeme wieder die v o r ü b e r g e h e n d mikroskopisch-homogenen Systeme an (vgl. Abb. 20 und 35).

Zwischen diesen vorübergehend mikroskopisch-homogenen Sy-

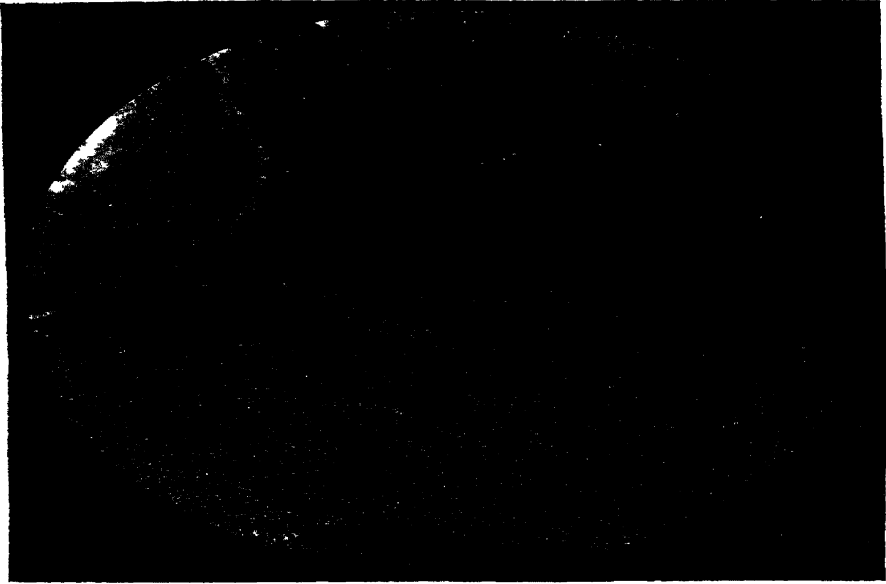



Abb. 33.

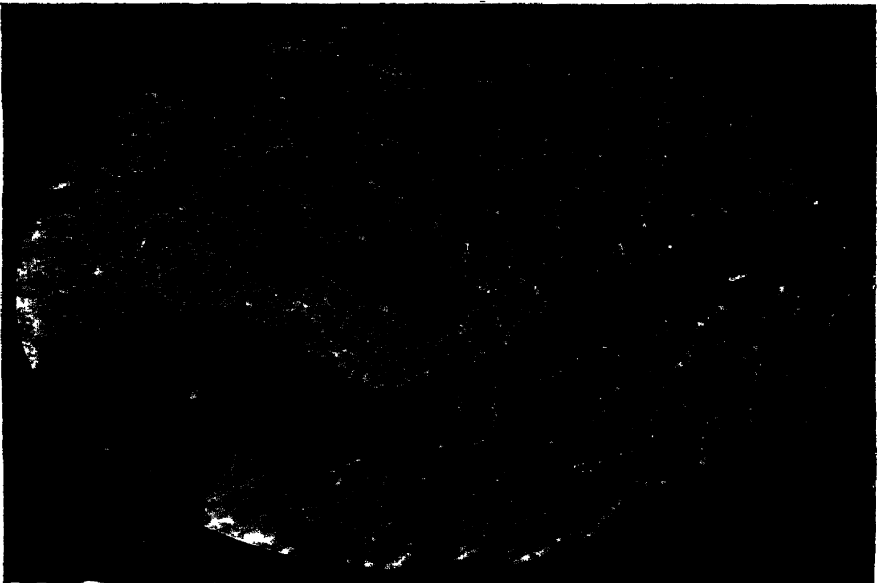



Abb. 34.

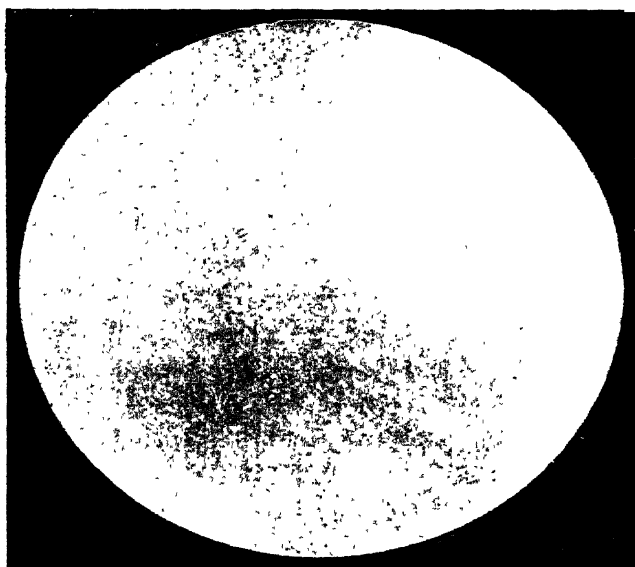



Abb. 35.

stemen befinden sich die mikroskopisch-heterogenen Systeme, welche aus Teilchen bestehen, deren lineare Dimensionen[1]), bei einer allmählichen Veränderung der Konzentration ihr Maximum (die flachen kristallinischen Wachstumsfiguren) überschreiten.

Ferner haben Sie gesehen, daß die ultramikroskopisch-homogenen und die mikroskopisch-homogenen Systeme im Laufe der Zeit in mikroskopisch-heterogene Systeme übergehen. So muß es Ihnen klar sein, daß die Form des Niederschlages nicht nur von der Konzentration C der reagierenden Lösungen beeinflußt wird, sondern auch von der Zeit T.

---

[1]) Hätten wir das mittlere Gewicht der Teilchen bestimmt, so würde das Maximum ebenso beibehalten, nur in das Gebiet kleinerer Konzentrationen verschoben sein; selbstverständlich wiegen durchbrochene kristallinische Skelette trotz ihrer Länge weniger als kompakte Kristalle von etwas kleineren linearen Dimensionen. Es wäre ferner zu bemerken, daß die in Untersuchung begriffenen Maxima sich in Abhängigkeit von den Ausführungsbedingungen der Reaktion verschieben; so sind z. B. die linearen Dimensionen kristallinischer Skelette bei Ausführung der Reaktion in einer dünnen, angepreßten Schicht zwischen Objektträger und Deckglas nicht dieselben, wie man sie bei Ausführung der Reaktion in großen Volumina erhält. Ausführlichereres darüber siehe unten; jetzt ist für uns nur wichtig, daß ein Maximum existiert, gleichgültig ob wir nun die Teilchendimensionen nach der Länge oder nach dem Gewichte bestimmt haben.

Die Zeit ist, wie man aus dem Weiteren ersehen wird, ein wichtiger Faktor für die Niederschläge aller Arten, und je kleiner die Körnchen der Ausgangsform des Niederschlages, desto wesentlicher wird die Rolle dieses Faktors.

Ich will jetzt Ihre Aufmerksamkeit auf eine kleine Tabelle lenken, aus welcher klar hervorgeht, daß die Zeiträume, welche für den Übergang aus dem vorübergehend ultramikroskopisch-homogenen Zustande in den mikroskopisch-heterogenen Zustand im Gebiet sehr schwacher Konzentrationen erforderlich sind, zu dem Konzentrationsgrad im umgekehrten Verhältnis stehen (d. h. je stärker die Konzentration, desto kürzer ist die für den Übergang erforderliche Zeit); für sehr starke Konzentrationen gilt dagegen ein direktes Verhältnis, d. h. je stärker die Konzentration, desto mehr Zeit ist für die Entstehung einer mikroskopischen Heterogenität erforderlich. Die Ursachen, welche diesen Unterschied hervorrufen, können erst später klargelegt werden. Ich möchte Sie nur mit den rein experimentell nachgewiesenen Tatsachen bekannt machen.

Lösungen		Gallerten	
Konzentration der reagierenden Lösungen	Der Zeitpunkt des Eintritts einer Trübung, gerechnet vom Moment des Zusammenmischens der Lösungen an	Der Zeitpunkt der Trübung des Zellhäutchens, gerechnet vom Moment des Zusammengießens d. Lösungen[1]) an	Konzentration der reagierenden Lösungen
ca. $\frac{1}{2000}$ norm.	2—3 Stunden	1—3 Stunden	ca. 7 normal
ca. $\frac{1}{1000}$ norm.	3—5 Minuten	Einige Minuten	ca. 3 normal
ca. $\frac{1}{500}$ norm.	Einige Sekunden	Einige Sekunden	ca. 2 normal

(Links, Pfeil nach unten:) Die Konzentrationswerte nehmen zu — Die Trübung erscheint schneller

(Rechts, Pfeil nach oben:) Die Konzentrationswerte nehmen zu — Die Trübung erscheint langsamer

An einem festen Stoffe, dem Bariumsulfat, haben Sie Gelegenheit gehabt zur Überzeugung zu kommen, daß durch Verände-

[1]) Die Lösungen müssen sehr vorsichtig zusammengegossen werden.

rungen der Konzentration der reagierenden Lösungen dieser Stoff in der Form von mikrokristallinischen (vollflächige Kristalle, kristallinische Wachstumsfiguren: Skelette und Nadeln), amorphen (ballen-, quark-, flocken-, gallertartigen) und kolloiden (feingallertartigen, großzellig-gallertartigen) Niederschlägen erhalten werden kann.

Natürlich können Sie mir einige Fragen stellen. Erstens können Sie mich fragen: auf welche Weise könnte man große Kristalle von Bariumsulfat, sagen wir von einigen Millimetern oder Zentimetern darstellen? Und zweitens: am Anfange Ihres Vortrages haben Sie gesagt, daß der kolloide Niederschlag und die kolloide Lösung nur zwei Formen des kolloiden Zustands sind, und daß es sehr leicht ist, unter geeigneten Bedingungen den kolloiden Niederschlag in kolloide Lösung überzuführen; auf welche Weise könnte man diesen Übergang für einen kolloiden $BaSO_4$-Niederschlag ausführen?

Beide Fragen sind wohlbegründet, und es ist meine Pflicht, dieselben erschöpfend und auch experimentell zu beantworten.

Ich beginne mit der Behandlung der zweiten Frage.

§ 8. Dispergation der kolloiden $BaSO_4$-Niederschläge in einen kolloid-gelösten Zustand.

Der Vorgang oder die Erscheinung des Überganges eines kolloiden Niederschlages in eine kolloide Lösung war schon T. Graham wohlbekannt, und er hat diesen Vorgang „Peptisation" genannt.

Ich halte diesen Ausdruck für mißglückt und schlage vor, den genannten Prozeß „Dispergation" und den Stoff (oder die Stoffe), welcher diesen Prozeß hervorruft, „Dispergator" zu nennen.

Den entgegengesetzten Prozeß, also die Bildung eines kolloiden oder amorphen Niederschlags unter dem Einfluß der Zugabe des einen oder des anderen Stoffes werde ich durch den Ausdruck „Aggregation" (statt des üblichen Ausdrucks „Koagulation") bezeichnen, und die Stoffe, von denen diese „Aggregation" hervorgerufen wird, werde ich „Aggregatoren" nennen (statt des häufig gebrauchten Ausdrucks „Koagulatoren").

Einer eingehenden Untersuchung des Dispergationsprozesses der Niederschläge ist ein beträchtlicher Teil meines zweiten Vortrages gewidmet, und hier werde ich mich damit begnügen, Ihnen einige Versuche vorzuführen.

Noch in meiner Dissertation (Mai 1908) schrieb ich:

„. . . die feinsten Niederschläge, welche sowohl aus den mittleren Konzentrationen der reagierenden Lösungen wie auch durch das Zerfallen von Gallerten erhalten werden, peptisieren (dispergieren) sich sehr leicht mittels Lösungen von Salzen, Säuren oder Basen. . . .“[1]).

Daraus folgt, daß die $BaSO_4$-Niederschläge unter geeigneten Umständen, durch Einwirkung von Schwefelsäure, Bariumhydroxyd und von Salzen, durch deren Reaktion das schwefelsaure Barium entsteht, sich dispergieren müssen.

Am Anfang meines Vortrages haben Sie bereits gesehen, wie ein Überschuß von Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) den kolloiden Niederschlag von Aluminiumhydroxyd in kolloid-gelösten Zustand dispergiert. Wenn ich einzelne $BaSO_4$-Niederschläge mit Recht kolloide genannt habe, so müssen dieselben sich auch dispergieren.

Wollen wir einige Versuche an einer großzelligen Gallerte durchführen.

Nehmen wir gleiche Volumina der reagierenden Lösungen, und gießen wir das ganze Quantum derjenigen Lösung, welche das höhere spezifische Gewicht hat (in unserem Fall wird es die Bariumsalzlösung sein), der anderen Lösung tropfenweise zu. Sobald sich die Gallerte am Boden angesammelt hat, filtrieren wir vorsichtig dieselbe von der Flüssigkeit ab. Zu der nach dem Abfiltrieren übriggebliebenen, durchsichtigen großzelligen Gallerte fügen wir etwas Wasser zu. Durch dieses Zugießen von Wasser erhalten wir aus der durchsichtigen großzelligen Gallerte eine trübe, milchig-weiße Flüssigkeit, welche suspendierte Teilchen (kleine Flocken) enthält, die sich ziemlich schnell zu Boden niedersetzen.

Der Mechanismus dieser Erscheinung besteht darin, daß das Wasser durch die Zellenhäutchen diffundiert; die Zellen schwellen auf und zerreißen, und die aus den Zellen herausfließende, schon etwas verdünnte Lösung tritt mit der auch bereits verdünnten, äußeren Lösung in Reaktion; da nun die Reaktion sich zwischen verdünnteren Lösungen vollzieht, so wird dementsprechend auch

---

[1]) Nachrichten des Petersb. Berg-Inst., Bd. 1, S. 248 (1908). Vgl. Kolloid-Ztschr., Bd. 5, 68 (1909) und mein Buch: „Grundzüge der Dispersoid-Chemie“, 72 (1911). (Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden.)

der Niederschlag in der Form von weißen, feinen Flocken ausgeschieden werden.

Jetzt verdünnen wir das ganz durchsichtige Filtrat mit Wasser und überzeugen uns, daß das Filtrat dadurch praktisch (d. h. im Laufe üblicher, nicht allzulanger Zeiträume beobachtet) nicht getrübt wird.

Nun werden wir den Versuch wiederholen, aber umgekehrt die Lösung des schwefelsauren Salzes der Lösung des Bariumsalzes zugießen. Es erweist sich, daß beim Verdünnen mit Wasser das Filtrat sich auch praktisch nicht getrübt hat.

Wollen wir von neuem eine großzellige Gallerte anfertigen, so werden dabei, wie es auch zum ersten Male geschah, äquimolekulare Lösungen in gleichen Volumina benutzt.

Durch Schütteln und durch Umrühren mittels eines Glasstäbchens bringen wir nun die Bildungsreaktion des $BaSO_4$ so weit wie möglich zu Ende.

Unter diesen Umständen wird sich praktisch nur die zweite Komponente der Reaktion (z. B. $Mn(CNS)_2$) in der Lösung befinden.

Lassen wir nun den Niederschlag sich ruhig absetzen und filtrieren nach ca. 24 Stunden die obere, bereits abgeklärte Schicht der Lösung ab. Verdünnen wir das Filtrat mit Wasser und überzeugen uns, daß beim Verdünnen praktisch[1]) keine Trübung entstanden ist. Jetzt werden wir die beiden folgenden Versuche machen, wobei uns einer dieser Versuche beweisen wird, daß der kolloide Bariumsulfat-Niederschlag auch wirklich unter geeigneten Bedingungen in den kolloid-gelösten Zustand übergeht.

Nehmen wir zuerst eine bei Zimmertemperatur gesättigte Bariumsalzlösung, nämlich $Ba(C_2H_3O_2)_2$, fügen dieser Lösung (10 ccm) einige Tropfen einer gesättigten Lösung eines schwefel-

---

[1]) Laut dem Gesetze von Noyes (s. auch unten) erhöht sich die Löslichkeit von $BaSO_4$ in den Lösungen von $Mn(CNS)_2$ und von anderen Salzen, welche kein gemeinschaftliches Ion mit $BaSO_4$ haben.

Wenn sich das Filtrat beim Verdünnen nicht trübt, so geschieht das darum, weil man viel Wasser zugibt, und die Löslichkeit des $BaSO_4$ sich wegen der Anwesenheit von $Mn(CNS)_2$ nicht um soviel erhöht hat.

In einzelnen Fällen (s. unten meinen zweiten Vortrag) ist die Löslichkeitserhöhung so bedeutend, daß die Trübung bei der Verdünnung des Filtrats mit Wasser wahrnehmbar wird.

Um in meinem ersten Vortrage Komplikationen zu ersparen, enthalte ich mich einer ausführlichen Betrachtung dieser Frage.

sauren Salzes, nämlich $Al_2(SO_4)_3$, zu und schütteln das ganze System gründlich durch, damit sich die entstandenen Tropfenzellen in ganz kleine Teilchen zerschlagen, und damit auf diese Weise die gesamte Lösung reagiert, welche sich in diesen Tropfenzellen befand. Sobald sich der Niederschlag teilweise am Boden gesammelt hat, filtrieren wir die obere Schicht der Flüssigkeit ab und unterwerfen das Filtrat einer Untersuchung.

Das ist unser erster Versuch gewesen.

Den zweiten Versuch führen wir in ganz derselben Weise aus mit dem einzigen Unterschiede, daß wir der gesättigten Lösung des schwefelsauren Salzes (10 ccm) einige Tropfen der gesättigten Bariumsalzlösung zugießen; das erhaltene Filtrat wird mit Wasser verdünnt.

Die Resultate dieser beiden letzten Versuche habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Dieser Tabelle können Sie entnehmen, daß in dem ersten Versuche der kolloide Niederschlag sich in eine kolloide Lösung dispergiert hat.

Über die Ursachen der Trübung der Filtrate beim Verdünnen und Erwärmen sowie über die Resultate des zweiten Versuches kann ich erst weiter unten und auch erst ausführlicher in meinem zweiten Vortrage sprechen.

§ 9. Beispiele kolloider Synthese an einem Stoffe aus der „Welt der Kolloide" und an einem Stoffe aus der „Welt der Kristalloide".

Damit Sie keine falschen Vorstellungen von der Unmöglichkeit der Herstellung einer kolloiden $BaSO_4$-Lösung von derselben Beständigkeit (derselben Lebensdauer) wie die kolloide Aluminiumhydroxydlösung usw. gewinnen, werde ich, ohne mich jetzt gleich in theoretische Erklärungen der Erscheinungen zu vertiefen, Ihnen einige Tabellen aus meinen alten Versuchen über die kolloide Synthese des Bariumsulfats und des Aluminiumhydroxyds anführen.

Aus diesen Tabellen tritt mit vollständiger Klarheit die Tatsache hervor, daß *unter den in den Tabellen angegebenen Bedingungen* die kolloide Aluminiumhydroxydlösung bei einem Überschusse von Ammoniak wie auch die kolloide Bariumsulfatlösung bei einem Überschuß von schwefelsaurem Salze nicht stabil sind.

Dagegen sind die kolloiden Aluminiumhydroxydlösungen bei einem Überschusse von Aluminiumsalz und die kolloiden Bariumsulfatlösungen bei einem Überschusse von Bariumsalz von sehr großer Beständigkeit.

Die Ähnlichkeit zwischen dem Bariumsulfat und dem Aluminiumhydroxyd erweist sich als vollkommen, und ich glaube, Sie werden die Beständigkeit kolloider Bariumsulfatlösungen nicht weiter bezweifeln.

Dispergation eines kolloiden $BaSO_4$-Niederschlages zu einer kolloiden Lösung
(in Wasser als Dispersionsmedium).

Darstellungsreaktion: $3\,Ba(C_2H_3O_2)_2 + Al_2(SO_4)_3$. Die Versuche wurden in gewöhnlichen Reagenzgläsern von ca. 2 cm Durchmesser ausgeführt.

I. Zu 10 ccm einer gesättigten wässerigen $Ba(C_2H_3O_2)_2$-Lösung wurde tropfenweise 1 ccm einer gesättigten wässerigen $Al_2(SO_4)_3$-Lösung gegossen.

Als Resultat dieses Zugießens entsteht in der Nähe an der Oberfläche der Flüssigkeit eine großzellige Gallerte; bei leichtem Schütteln sinken die Zellen zu Boden, aber steigen bald wieder nach der Oberfläche der Flüssigkeit.

10 Minuten nach ihrer Entstehung wurde die großzellige Gallerte stark mit der übrigen Flüssigkeit geschüttelt. Nach diesem Schütteln erhält man eine milchweiße, kaum durchscheinende Flüssigkeit.

Nach 9 Stunden. Die Abklärung der Flüssigkeit vollzieht sich zonen- oder schichtenweise von oben nach unten, es haben sich sieben Zonen gebildet: die erste Zone, die durchsichtigste, hat eine leichte bläulichgrüne Opaleszenz, am Boden befindet sich die Niederschlagszone, an die sich die Zone der kolloiden Lösung, welche am stärksten opalesziert, unmittelbar anschließt; in durchfallendem Lichte erscheint sie gelblich.

Nach 20 Stunden. Die Zonen haben sich gewissermaßen ausgeglichen, und wir haben nun eine 3 cm hohe

II. Zu 10 ccm einer gesättigten wässerigen $Al_2(SO_4)_3$-Lösung wurde tropfenweise 1 ccm einer gesättigten wässerigen $Ba(C_2H_3O)_2$-Lösung gegossen.

Die ganz durchsichtigen Zellen (Tropfen und Strömchen der eingegossenen Lösung) sinken zu Boden, indem sie eine großzellige Gallerte bilden, die Zellen sind so durchsichtig, daß man sie kaum unterscheiden kann.

10 Minuten nach ihrer Entstehung wurde die großzellige Gallerte mit der übrigen Flüssigkeit stark geschüttelt. Nach diesem Schütteln erhält man eine milchartige, nicht durchsichtige Flüssigkeit.

Nach 9 Stunden. Fast vollständige Abklärung der Flüssigkeit um 1½ mm von der freien Oberfläche der Flüssigkeit.

Nach 20 Stunden. Fast vollständige Abklärung der Flüssigkeit um 4 mm von der freien Oberfläche der Flüssigkeit; das Übrige bildet einen voluminösen Niederschlag.

Nach 48 Stunden. Vollständige Abklärung um 1 cm von der freien Oberfläche; der Rest ist ein voluminöser Niederschlag.

Das Filtrat. Bei vorsichtigem Abfiltrieren der oberen Schicht erhält man

Schicht einer kolloiden Lösung, welche im durchfallenden Lichte gelb erscheint und eine blaue Opaleszenz hat. Die Übergangszone am Niederschlage erscheint im durchfallenden Lichte rötlich, dabei wird die rote Färbung um so dunkler, je näher man dem Niederschlage kommt.

Nach 15 Tagen. Der kolloiddispergierte Niederschlag hat sich noch nicht abgesetzt.

Das Filtrat ist auch eine kolloide Lösung; im durchfallenden Lichte gelblich, Opaleszenz bläulich.

ein vollständig klares Filtrat, ohne jede Opaleszenz. Wenn man zu 5 ccm dieses Filtrats 20 ccm Wasser zugießt, erscheint zuerst eine feine Opaleszenz, welche im Laufe von einigen Minuten in eine leichte Trübung übergeht.

Das Absetzen dieser Suspension von $BaSO_4$ ist nach 5 Tagen (Tag und Nacht = 24 St.) fast gänzlich vollendet.

Beispiel einer kolloiden Synthese

eines Stoffes aus der „Welt der Kolloide", des Aluminiumhydroxyds; die Darstellung wird in Wasser ausgeführt.

(In ca. 2 cm weiten Probiergläsern.)

Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von $NH_4(OH)$ wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von $AlCl_3$ gegossen. Konzentration N/40.	Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von $AlCl_3$ wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von $NH_4(OH)$ gegossen. Konzentration N/40.
Es bildet sich sofort eine bläulich-opaleszierende Flüssigkeit, und fast augenblicklich entsteht in der ganzen Masse der Flüssigkeit ein durchscheinender, bläulich opaleszierender Niederschlag. 25 Minuten nach Beginn des Versuches. Eine 4 cm dicke Schicht des Niederschlages in den unteren Teilen der Flüssigkeit. Nach 2 Stunden und 15 Minuten. Die Niederschlagsschicht hat sich um 2 cm verdichtet; der flockige, gallertartige Niederschlag opalesziert ziemlich stark mit bläulich-weißer Nuance; im durchfallenden Licht eine gelbliche Nuance. Bei weiterem Stehen hat sich der Niederschlag bis auf 1,5 cm verdichtet, erscheint weißer und ist weniger durchsichtig. Im durchfallenden Licht gelb (rötlichgelb).	Eine ganz klare Flüssigkeit; kaum merkliche Opaleszenz (in dünnen Schichten). Nach 2 Monaten. Keine merkliche Veränderung. Nach 8 Monaten. Minimaler Niederschlag am Boden, die übrige Flüssigkeit ist ohne merkliche Veränderung.

Beispiel einer kolloiden Synthese

an einem Stoffe aus der „Welt der Kristalloide", dem Bariumsulfat; die Darstellungsreaktion wird in 48% Alkohol ausgeführt.

(In ca. 2 cm weiten Probiergläsern.)

Zu 15 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung von $CoSO_4$ wurden 10 ccm einer alkohol-wasserigen Lösung von BaJ_2 gegossen; Konzentration N/40 in 48% C_2H_5OH.	Zu 15 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung von BaJ_2 wurden 10 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung von $CoSO_4$ gegossen. Konzentration N/40 in 48% C_2H_5OH.
Deutlich schleimige, bläulich opaleszierende Flüssigkeit; fast momentanes Entstehen kleinster Teilchen eines gallertartigen Niederschlages in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Nach 10 Minuten. 1,5 cm dicke Schicht von gallertartigem, flockigen Niederschlag; die kleinen Flocken haben sich nicht gänzlich abgesetzt. Weißer Niederschlag mit grünlich-bläulicher Opaleszenz. Bei Durchleuchten in einem 1,8 cm weiten Probierglase rötlich-gelb (orange). Nach 2 Stunden. Niederschlag bis 3—4 cm verdichtet; die Flüssigkeit über dem Niederschlage etwas trübe. Nach 24 Stunden. Die Flüssigkeit klar, alles hat sich abgesetzt. Bei maximalen Vergrößerungen des Mikroskopes und bei ultramikroskop. Untersuchungen besteht der Niederschlag aus äußerst kleinen Teilchen und deren Aggregaten (Flocken); die Teilchen sind so klein, daß es unmöglich ist, ihre Form festzustellen.	Zart-bläulich opaleszierende Flüssigkeit (schwachrosa Kobaltrhodanat-Färbung), vollkommen durchsichtig, so daß der Faden einer Glühlampe durch die in einem Probierglase enthaltene kolloide Lösung deutlich sichtbar ist, und das Licht fast gar nichts an Intensität verliert. Die Opaleszenz wird allmählich etwas stärker. Nach 3 Monaten. Keine merkliche Veränderung. Bemerkung: Eine von mir noch im Jahre 1907 unter ähnlichen Bedingungen dargestellte kolloide Lösung (durch Reaktion in 50% Alkohol: $Ba(CNS)_2 + MnSO_4$) hat sich nach 10 Jahren Aufbewahrung bis 1918 erhalten; die Opaleszenz ist inzwischen stärker und ungleichmäßiger geworden: in den oberen Schichten schwächer als in den unteren; am Boden hat sich ein sehr kleiner Niederschlag gebildet.

So sind Sie zur Überzeugung gekommen, daß der kolloide Bariumsulfatniederschlag sich in die erste Form des kolloiden Zustandes, in eine kolloide Lösung dispergiert.

Nach Th. Grahams Terminologie werden die in wässerigem Medium erhaltenen, kolloiden Niederschläge „Hydrogele" genannt und die wässerigen kolloiden Lösungen „Hydrosole".

Die durchsichtigen gallertartigen Häutchen[1]), welche die Wändchen der Zellen der großzelligen Gallerten des Bariumsulfats bilden, sind, wie es Ihnen bereits aus den oben angeführten Versuchen mit der Dispergation des Bariumsulfatniederschlages in einer konzentrierten, wässrigen Lösung eines leicht löslichen Bariumsalzes klar sein dürfte, in den ersten Momenten ihrer Existenz Hydrosole von Bariumsulfat in einer sehr hohen Konzentration (diese können z. B. gegebenenfalls 40 und sogar mehr Prozent Bariumsulfat enthalten), welche, von den Bedingungen des Mediums abhängig, mehr oder weniger schnell in Hydrogele des Bariumsulfats übergehen; diese letzteren gehen im Laufe der Zeit in gröbere Formen der „amorphen" Niederschläge über, und diese Formen werden schon die Eigenschaft, sich zu kolloiden Lösungen zu dispergieren, verloren haben, und es entstehen im besten Falle bei der Dispergation Suspensionen mikroskopisch sichtbarer Teilchen.

Ich glaube, daß ich also die zweite Frage, über die wahre Kolloidität der $BaSO_4$-Niederschläge, welche bei sehr hohen Konzentrationen der wässrigen reagierenden Lösungen erhalten werden, erschöpfend beantwortet habe, und meine Antwort ist bejahend.

§ 10. Die beiden Wege zur Entstehung von großen $BaSO_4$-Kristallen.

Jetzt werde ich die erste Frage, wie man große, in Millimetern und Zentimetern meßbare Kristalle von $BaSO_4$ darstellen kann, beantworten.

Das kann auf zwei Wegen geschehen.

Der erste Weg ist sehr mühsam und nimmt sehr viel Geduld, Zeit und unter gewissen Bedingungen sehr große Volumina der reagierenden Lösungen in Anspruch.

Es war bereits darauf hingewiesen worden, daß beim Vermischen von je 1 l der $^1/_{3000}$ normalen reagierenden Lösungen vollflächige, mikroskopische Bariumsulfatkriställchen gebildet werden, und daß die bei $^1/_{1000}$ normal entstehenden bedeutend kleiner sind, sowie daß im letzten Falle eine größere Menge von kugelförmigen kleinsten Körnern vorhanden ist.

---

[1]) Wie Sie aus meinem zweiten Vortrage ersehen, können diese gallertartigen Häutchen auch als stark übersättigte Lösungen betrachtet werden (vgl. P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. (1906)).

Es ist nicht schwer einzusehen, daß beim Vermischen sehr großer Volumina derselben n/5000—n/4000-Konzentration oder bei sehr langsamem Zusammengießen auch konzentrierterer Lösungen große $BaSO_4$-Kristalle gebildet werden.

Tatsächlich werden die in beiden Fällen an den Gefäßwänden (wegen der Ungleichförmigkeit des Systems an dieser Stelle) oder an anderen Stellen in der Flüssigkeit gebildeten, verhältnismäßig wenig zahlreichen Mikrokriställchen von Bariumsulfat für ihr Wachstum bedeutend mehr Nahrstoff haben als beim Vermischen von kleinen Volumina der reagierenden Lösungen.

Versuche in dieser Richtung sind schon vor langer Zeit angestellt worden, am erfolgreichsten im Laboratorium der Natur selbst.

Von Laboratoriumsversuchen will ich die Arbeit von Macé[1]) erwähnen, welcher beim Verbinden stark verdünnter Lösungen von Eisensulfat ($FeSO_4$) und Bariumnitrat ($Ba(NO_3)_2$) durch einen Faden, der sehr langsam wie ein Syphon wirkte, $BaSO_4$-Kristalle, die dem natürlichen Schwerspat entsprachen, erhalten hat.

Von Versuchen, die sich im Laboratorium der Natur vollziehen, will ich ein besonders markantes Beispiel zitieren, das ich der vortrefflichen „Chemischen Mineralogie" von Prof. Reinhard Brauns entnehme. In den Quellenniederschlägen der Teplitzer Thermen wurden schön ausgebildete Schwerspatkristalle, welche die Größe von 5 cm erreichten, aufgefunden[2]). Diese Kristalle sind durch äußerst langsames Niederschlagen aus so außerordentlich verdünnten reagierenden Lösungen entstanden, daß bei Anwendung der üblichen analytischen Methoden das Barium nicht entdeckt werden konnte[3]).

Jetzt wird Ihnen klar sein, daß in dem ersten Gebiete der reagierenden Lösungen sich auch im Laufe der Zeit Kristalle von

[1]) Compt. rend., **36**, 825 (1853).

[2]) F. Becke, T. M. M. **5**, 82 (1883).

[3]) Ich habe Gelegenheit gehabt, sehr interessante Kristalle von der Zusammensetzung ($m\,BaSO_4 + n\,PbSO_4$) in dem mineralogischen Museum der Kaiserlichen Universität Tokyo zu sehen.

Prof. Dr. Kotaro Jimbo, dem ich hiermit meinen innigsten Dank für sein Geschenk eines prächtigen Musters dieser Kristalle ausspreche, hat mir gesagt, daß diese Kristalle (Hokutolit) in den Thermen zu Hokuto in Taiwan (Formosa) entstanden sind. S. Beiträge zur Mineralogie von Japan, herausgegeben von T. Wada, Nr. 4 (1912), Tokyo, S. 178. Abhandlung von Y. Okamoto ...., „Minerals of Taiwan" (Formosa).

Bariumsulfat bilden und zwar sehr große, wenn man sehr große Volumina der reagierenden Lösungen nimmt, jedoch sind die für diese Ausscheidung erforderlichen Zeiträume so groß (so sind es auch die für die Herstellung sehr großer Kristalle erforderliche Volumina), daß sie weit über die Grenze der „üblichen“ Maßstäbe, nach denen sich die Laboratoriumsversuche gewöhnlich richten, hinausgehen.

Jedoch muß der Naturforscher, welcher in die tiefsten Geheimnisse der Natur eindringen will, einen klaren Begriff über die Relativität unserer experimentellen Mittel, unserer Begriffe und Definitionen haben und muß es wagen, über die Grenzen der üblichen Laboratoriumsversuche hinauszukommen, wenn er die vereinzelt stehenden Tatsachen, welche sich sowohl in unseren Laboratorien, wie auch in den mächtigen Laboratorien, die die Natur selbst geschaffen hat, vorfinden, in eine harmonische Einheit bringen will.

Der zweite Weg, der uns für die Herstellung großer Kristalle von Bariumsulfat offen steht, ist viel geeigneter als der soeben beschriebene, um unter den üblichen Laboratoriumsbedingungen ausgeführt zu werden. Er besteht darin, daß man für das Bariumsulfat ein flüssiges Lösungsmedium aufzusuchen hat, in welchem sich das Bariumsulfat gut und „umkehrbar“ lösen könnte; „umkehrbar“ heißt, daß bei dem Konzentrieren der Lösung sich unter geeigneten Umständen nicht irgendein neuer Stoff (z. B. eine komplexe chemische Verbindung des $BaSO_4$), sondern das Bariumsulfat selbst ausscheidet.

Für das Bariumsulfat existiert solch ein flüssiges Medium, das ist konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) bei einer Temperatur von ca. 240° C. Unter den angegebenen Bedingungen wird kein saures schwefelsaures Barium, sondern neutrales Bariumsulfat ausgeschieden.

Wenn man langsam, im Verlaufe von 1 oder 2 Wochen, eine 2—10%ige Lösung von $BaSO_4$ in konzentrierter H_2SO_4 bei einer Temperatur von 240° abdampft, so bilden sich große Kristalle von $BaSO_4$ vom spez. Gewicht 4,48, deren Kristallform derjenigen der in der Natur vorkommenden Kristalle ganz gleich ist (nach den Messungen des berühmten, vor kurzem verstorbenen, russischen Kristallographen E. von Fedorow, welchem ich die von mir erhaltenen Kristalle zur Messung übergab).

Die größten der von mir erhaltenen Kristalle von $BaSO_4$ hatten

folgende Maße[1]): 1,5—2 cm Länge, 5—6 mm Breite und 2—3 mm Dicke. Für kristallographische Messungen sind die größten Kristalle nicht geeignet, da ihre Oberfläche keine guten Lichtreflexe gibt.

Jetzt haben Sie auch auf die erste Frage, auf welche Weise große Kristalle von $BaSO_4$ erhalten werden können, eine erschöpfende, experimentell begründete Antwort bekommen.

§ 11. Grundsätze für die Herstellung eines beliebigen Stoffes in beliebigen Zustandsformen der Materie und über den Zusammenhang zwischen diesen Zustandsformen.

Alles, was ich Ihnen über das Bariumsulfat gesagt habe, gilt qualitativ auch für andere Stoffe, welche der „Welt der Kristalloide" angehören, für Stoffe, die im Wasser wenig löslich sind, und die sich aus wässerigen Lösungen gewöhnlich in fein-mikrokristallinischen oder amorphen Niederschlagsformen ausscheiden. Das glaube ich auf Grund meiner rein experimentellen Untersuchungen von Hunderten von Stoffen, welche zu den verschiedensten Klassen unserer chemischen Systematik gehören, annehmen zu dürfen; eine allgemeine Tabelle der von mir untersuchten Stoffe werde ich Ihnen am Ende des vorliegenden Vortrages vorlegen.

Auf diese Weise wurde von mir auf rein experimentellem Wege festgestellt, daß die Konzentration der reagierenden Lösungen, das Volumen, die Löslichkeit und die Zeit einen sehr großen Einfluß auf die Erscheinung des Stoffes in der einen oder in der anderen Form ausüben. Dieselben Faktoren wirken gleichfalls auf die Entstehung der einen oder der anderen Formen der kristallinischen Niederschläge. Das bedeutet, daß die „Kristallisationsfähigkeit" nicht nur von der Individualität des sich als Niederschlag ausscheidenden Stoffes, *sondern ganz wesentlich* von den physikalisch-chemischen Bedingungen, welche im flüssigen Medium während der Bildung des Niederschlages in diesem Medium vorhanden waren, abhängig ist. Ich werde diese Bedingungen bis auf weiteres bloß durch einen allgemeinen Ausdruck (*wie ich es in meinem Vortrage über dasselbe Thema vor der Russischen Chemischen Gesellschaft am 2. Februar 1903 gemacht habe*): „Der innere Widerstand der Kristallisation in der Lösung" oder kurz: „Der innere Widerstand der

---

[1]) P. P. v. *Weimarn*, Ztschr. f. physik. Chemie, LXXVI, 221 (1911).

Lösung“ bezeichnen. Wenn man die Gewinnung größerer Kristalle aus einer Lösung als Maß für die Beurteilung der Kristallisationsfähigkeit eines Stoffes unter gegebenen Bedingungen betrachtet, und wenn man annimmt, daß umso größere Kristalle erhalten werden, je größer unter den gegebenen Bedingungen die Kristallisationsfähigkeit des Stoffes ist, so wird Ihnen, meine Herren, verständlich sein, daß man die Gesamtheit jener Bedingungen, welche den Stoff dazu zwingen, sich bald in großen, bald in äußerst „kleinen Kristallen“ abzuscheiden, mit Recht als den inneren Widerstand der Kristallisation in der Lösung bezeichnen kann.

So halte ich mich für berechtigt, aus den experimentellen Daten, welche ich Ihnen mitgeteilt habe, genau dieselben Folgerungen abzuleiten und sie wörtlich in derselben Weise auszudrücken, wie ich es vor 17 Jahren (2. Februar 1906) in meinem Vortrage vor der Russischen Chemischen Gesellschaft gemacht habe.

> I. „Jeder Stoff, der zum Ausscheiden aus einer Lösung strebt, die einen größeren inneren Widerstand hat (was unmittelbar aus den Versuchen über die Veränderungen der Form und der Art der Niederschläge in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen folgt), erleidet folgende Veränderungen: zuerst erscheint er in der Form eines Hydrosols (in den ersten Momenten der Existenz gallertartiger Zellhäutchen), welches auf Grund der höheren Konzentration erst in ein Hydrogel und schließlich in einen amorphen Zustand übergeht. Die Zeiträume, welche für diese Übergänge erforderlich sind, schwanken in sehr weiten Grenzen. Unter günstigen Umständen verläuft der Übergang des sich ausscheidenden Stoffes durch alle Phasen bis zum kristallinischen Zustande in sehr kurzer Zeit[1]).“

Diese Folgerung bezieht sich auf die Ihnen bereits bekannten Prozesse, die sich im Laufe der Zeit in den Zellhäutchen der großzelligen Gallerten abspielen, und auf den allmählichen Übergang des flockenartigen Niederschlages, welcher gleichfalls im Laufe der Zeit durch das Zerfallen der Gallerte entstanden ist,

[1]) Journal der Russ. Chem. Ges. Bd. **38**, S. 274 (1906).

in amorphe und schließlich in mikrokristallinische Niederschlagsformen.

Die zweite Folgerung ist eine Deduktion, die aus sämtlichen Versuchsreihen über den Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Niederschlagsformen und deren Struktur hervortritt, und diese Folgerung lautet:

II. „Zwischen den kolloiden, amorphen und kristallinischen Zustandsformen eines gegebenen Stoffes kann man keine scharfen Grenzen aufstellen; denn der gegenseitige Übergang aus der einen Form in die andere geschieht allmählich in dem Grade, wie die Widerstände von den Kräften, welche den Stoff in einem kristallinischen Zustande auszuscheiden streben, überwunden werden[1]."

Diese beiden Folgerungen enthalten weder hypothetische noch theoretische Elemente; sie sind bloß in Worten ausgedrückte Resultate von Versuchen, wobei das auch experimentell nachgewiesene Streben der gesamten kolloiden und amorphen Niederschlagsformen im Laufe der Zeit und unter dem Einfluß der Faktoren, die eine größere Löslichkeit hervorrufen, mit besonderer Ausdrücklichkeit betont wurde. (Sie brauchen sich nur zu erinnern, wie sich die flockigen $BaSO_4$-Niederschläge zu der Erwärmung in siedendem Wasser und in mit Salzsäure angesäuertem Wasser verhielten: in beiden Fällen haben diese Lösungen mehr $BaSO_4$ gelöst als reines, kaltes Wasser.)

Jetzt werde ich Ihnen eine photographische Aufnahme (Abb. 36) der natürlichen Bariumsulfatkristalle zeigen. Diese Kristalle sind auf dieselbe Weise entstanden, wie die Kristalle von Schwerspat in den Teplitzer Thermen, welche ich als Beispiel angeführt habe. Diese Kristalle befinden sich im Mineralogischen Museum des Berg-Instituts zu St. Petersburg; auf meiner Aufnahme sind sie in ½ der natürlichen Größe dargestellt. Die größte lineare Dimension dieser Kristalle ist ungefähr 10 cm. So sind Sie anschaulich zur Überzeugung gekommen, daß durch Veränderungen der physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagens der in Wasser wenig löslichen Substanzen (diese Folgerung bezieht sich, wie Sie später sehen werden, auf einen beliebigen Stoff

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. der Russ. Chem. Ges., Bd. **38**, S. 274 (1906).

auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser, der sich unter den Bedingungen einer geringen Löslichkeit befindet) wie z. B. des Bariumsulfats, oder wenn man den oben angegebenen allgemeinen Ausdruck benutzt, durch Veränderungen des „inneren Widerstands" der Lösung diese Substanzen in Körnern erhalten werden können, deren lineare Dimensionen in den Grenzen zwischen 10 cm und 5 Mikromikronen (1 Mikromikron = 1 Millionstel Millimeter) liegen.

Abb. 36.

5 Mikromikronen ist die minimalste Dimension der Körner, welche unter den günstigsten Bedingungen in einem modernen Ultramikroskop sichtbar sind.

Wenn man die moderne Terminologie benutzt, welche im Jahre 1907 von dem hervorragenden deutschen Gelehrten und dem ersten wirklichen Systematiker der Kolloide, Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, aufgestellt wurde, so könnte man die Resultate der angegebenen Versuche auf die folgende Weise formulieren.

Mit der Veränderung der physikalisch-chemischen Bedingungen beim Niederschlagen der in Wasser (oder in einem anderen Lösungsmittel) wenig löslichen Stoffe, oder in konventioneller Sprache, mit der Veränderung des „inneren Widerstands" der Lösung werden diese Stoffe in allen Dispersitätsgraden, von der groben Dispersität bis zu den äußersten Grenzen der kolloiden Dispersität, erhalten. Der Dispersitätsgrad ist nach Wo. Ostwald das Verhältnis der Oberfläche des Teilchens zu seinem Volumen.

§ 12. Über die Gewinnung von gut in Wasser löslichen Stoffen im temperatur-irreversiblen kolloiden Zustande.

$CuCl_2$ und $CuCl_2 \cdot xH_2O$ als Beispiele.

Meine Herren! Sie können mir wieder eine Frage stellen und zwar die folgende: Wenn die kolloiden Zustandsformen wirklich allen Stoffen eigen sind, wie könnte man diese Formen für gut in Wasser lösliche Stoffe, welche wir gewohnt sind, in unseren Laboratorien nur in der Form von großen, deutlich ausgebildeten Kristallen zu sehen, erhalten?

Auf diese Frage werden Sie gleichfalls sofort eine erschöpfende, experimentell begründete Antwort erhalten.

Aus dem vorhergehenden wissen Sie bereits, daß für die leichte und schnelle Darstellung großer Kristalle von Bariumsulfat das Wasser, welches diesen Stoff sehr wenig löst, durch ein anderes flüssiges Medium, welches das Bariumsulfat gut löst, ersetzt werden mußte, nämlich durch heiße, konzentrierte Schwefelsäure.

Es ist ganz klar, daß es gar nicht schwer ist, für gut in Wasser lösliche Stoffe solche flüssige Medien aufzusuchen, welche diesen Stoff wenig oder verschwindend wenig lösen.

Auf Grund der obenerwähnten Versuche über den Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Niederschlagsformen in wässerigem Medium haben wir das Recht, zu erwarten, daß man auch in anderen Medien für Stoffe, welche in diesen Medien wenig oder verschwindend wenig löslich sind, dieselben Resultate erhält.

Schon die ersten Versuche in dieser Richtung, welche ich noch im Jahre 1905 angestellt habe, und welche ich während des von mir in der Russischen Chemischen Gesellschaft am 2. Februar 1906 gehaltenen Vortrages[1]) demonstriert habe, haben diese Voraussetzung in vollem Maße bestätigt.

Ich habe als Objekt das Kupferchlorid ($CuCl_2$), welches gut in Wasser löslich ist, und als flüssiges Medium das Benzol, welches praktisch das Kupferchlorid gar nicht löst, gewählt[2]).

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. der Russ. Chem. Ges., Bd. **38**, S. 268 (1906).

[2]) Ich habe fürs erste das Kpferchlorid, aber nicht einen anderen Stoff, z. B. NaCl, nur deshalb gewählt, weil in D. I. Mendelejew's „Grundlagen der Chemie" (7. Aufl., S. 65, 1902) die Reaktion zur Gewinnung von Kupferchlorid in Benzol (auf Grund der Arbeit von L. Kalenberg) von D. I. Mendelejew als eines der Argumente gegen die Theorie der elektrolytischen Dissoziation,

Wie Sie wissen, stellt das Kupferchlorid in der Form seines Dihydrates große grüne Kristalle dar; die Löslichkeit des $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in Wasser ist sehr groß: 100 g von einer bei 17° C gesättigten Lösung enthalten 43% des wasserfreien Salzes ($CuCl_2$); die Löslichkeit von NaCl in Wasser ist bei 20° C nur ca. 26%.

Das wasserfreie Kupferchlorid kommt gewöhnlich als ein kryptokristallinisches Pulver von dunkel-kastanienbrauner Farbe vor. $CuCl_2$ ist sehr hygroskopisch und geht in feuchter Luft in $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ über, welches leicht zerfließt.

Wasserfreies $CuCl_2$ kann auch in deutlichen Mikrokristallen durch Konzentration der wässerigen Lösungen von Kupferchlorid mit stark entwässernd wirkenden Mitteln (z. B. H_2SO_4, Viards Methode) erhalten werden.

Aus den angegebenen Daten ist es klar, daß das Kupferchlorid ein ebenso typischer Repräsentant der „Welt der Kristalloide" ist wie das NaCl, und deswegen ist es von besonderem Interesse, dasselbe in einer temperatur-irreversiblen Art des Kolloidzustandes zu erhalten.

Wenn man als erste reagierende Lösung eine konzentrierte Lösung von oleinsaurem Kupfer in Benzol nimmt, als zweite eine gesättigte Lösung von HCl, auch in Benzol (bei 20° C), und die erste Lösung der zweiten tropfenweise zugießt, so bemerkt man, daß der in die Lösung geratene Tropfen für einen Augenblick von einer Hülle bedeckt wird, welche fast sofort[1]) in einen braunen, flockig-gallertartigen Niederschlag zerfällt, welcher dem Äußeren nach an Kristallinität wohl auch nicht im geringsten erinnert.

Wenn man eine verdünnte Lösung von oleinsaurem Kupfer (z. B. n/300—n/500) nimmt und zu derselben Benzol-Chlorwasserstofflösung zufügt, so erhält man einen grünlichen, flockenartigen Niederschlag,

Die grüne Färbung wird dadurch verursacht, daß das käufliche

---

welche D. I. Mendelejew nicht anerkennen wollte, angeführt wurde. Es ist ganz natürlich, daß, als ich ein Beispiel des Niederschlages .eines gut löslichen Stoffes in einem anderen flüssigen Medium brauchte, welches diesen Stoff praktisch nicht löst, dieses Beispiel aus dem Lehrbuche von D. I. Medelejew in meinem Gedächtnis auftauchte.

[1]) Eine großzellige Gallerie von irgendwelcher Beständigkeit kann bei dieser Aufstellung des Versuches nicht erhalten werden; denn der Chlorwasserstoff ist im Benzol relativ wenig löslich.

Benzol immer etwas Wasser enthält, und dieses Quantum Wasser ist für die Hydratation von geringen Quantitäten von $CuCl_2$, die sich bei den Reaktionen in schwachen Lösungen bilden, ausreichend; dagegen ist es nicht ausreichend für die Hydratation des Niederschlages von $CuCl_2$ aus starken Lösungen. Der braune Niederschlag, von welchem ich gesprochen habe, besteht hauptsächlich aus wasserfreiem Kupferchlorid.

Die mikro- und die ultramikroskopischen Untersuchungen des Niederschlages zeigen, daß er aus feinsten Teilchen besteht (sie erscheinen kugelförmig), welche sich zu Flocken verschiedener Größe angehäuft haben.

Die Herstellung von $CuCl_2$ und $CuCl_2 \cdot xH_2O$ (nach den Analysen ist x annähernd gleich 2) in einem temperatur-irreversiblen kolloiden Zustande ist der erste Fall einer vollständig bewußten Aufstellung derjenigen physikalisch-chemischen Bedingungen, bei denen ein typisches Kristalloid ($CuCl_2$) und ein typisches Kristallhydrat ($CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$) in den typischen Formen des temperatur-irreversiblen kolloiden Zustands erhalten wurde.

Über die kolloiden Lösungen des Kupferchlorids werde ich im folgenden Teile des vorliegenden Vortrages sprechen; jetzt aber will ich mich mit der Gewinnung eines anderen typischen Kristalloids des Natriumchlorids, in den verschiedensten Zustands formen der Niederschläge: den mikrokristallinischen, den amorphen und den kolloiden beschäftigen.

§ 13. Gewinnung von NaCl in den verschiedensten, auch kolloiden Niederschlagsformen.

Bis jetzt habe ich Ihnen hauptsächlich diejenigen Niederschlagserscheinungen von Stoffen gezeigt, die bei der doppelten Umsetzung in chemischen Reaktionen entstehen, aber es versteht sich von selbst, daß Niederschläge von Stoffen auch auf andere Weise hervorgerufen werden können.

Da für die Gewinnung der einen oder der anderen Niederschlagsform nur ganz bestimmte physikalisch-chemische Bedingungen in den Lösungen (resp. bestimmte Werte der „inneren Widerstände“) von wesentlicher Bedeutung sind, so ist es ohne weiteres klar (ich habe es in allen meinen Schriften, von meinem Vortrage vor der Russischen Chemischen Gesellschaft am 2. Fe-

bruar 1906 ab, stets ausdrücklich betont), daß das Resultat immer dasselbe bleibt und von der Methode, nach der diese Bedingungen hergestellt wurden, unabhängig ist. Darum kann man für die Herstellung verschiedener Niederschlagsformen das Abdampfen, evtl. das Abkühlen der Lösungen anwenden, man kann die Lösung in ein anderes Lösungsmedium, welches den in der ersten Lösung befindlichen Stoff weniger löst, gießen[1]) usw. usw. Kurz, ein beliebiges Mittel, welches den Stoff zum Ausscheiden

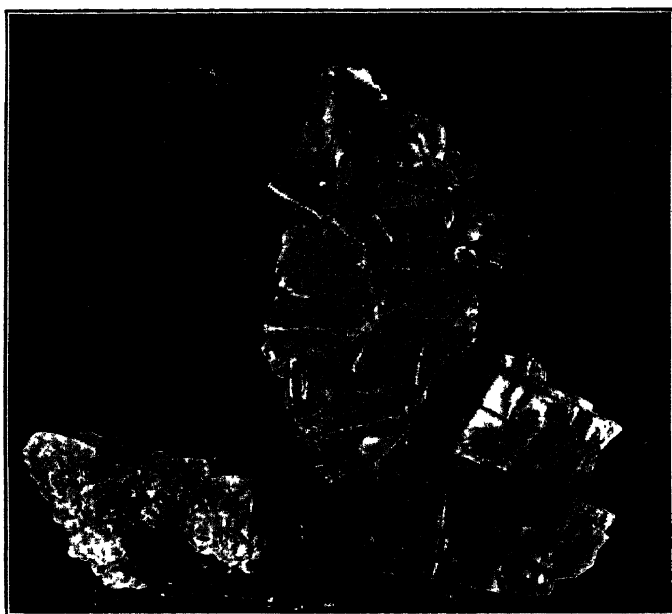



Abb. 37.

aus der Lösung bringt, kann, je nachdem es gewisse Bequemlichkeiten bietet, für die Ausscheidung der Niederschläge und für die Herstellung der Stoffe in einem kolloiden Zustande, angewandt werden.

Die folgenden Abbildungen (Abb. 37 bis 44) geben Photographien und Mikrophotographien verschiedener Niederschlagsformen des Natriumchlorids wieder, zu denen im folgenden die

[1]) Diese Methode ist zum erstenmal von mir für die wässerigen Lösungen von Gelatine und Agar (Eingießen in Alkohol) angewandt worden. (S. meinen Vortrag in der Russ. Chem. Ges. am 1. Februar 1907. Journ. d. Russ. Chem. Ges., Bd. **39**, S. 307 (1907).)

nötigen Erklärungen über die Entstehungsbedingungen der einzelnen Niederschläge gegeben werden.

Auf der ersten Tafel sehen Sie zwei Abbildungen; die erste (Abb. 37) stellt zwei Drusen großer NaCl-Würfel dar (auf der Originalaufnahme sind diese Drusen in ca. $\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe abgebildet). Diese Drusen haben sich in der Natur durch langsame Ausscheidung des Natriumchlorids aus ungeheueren Lösungsquanten entwickelt.

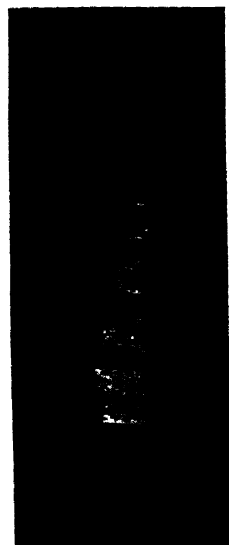
Die ersten fünf Kristalle auf der zweiten Abbildung (Abb. 38) (auf der Originalaufnahme sind sie in ca. $\frac{1}{2}$ der natürlichen Größe abgebildet) stammen ebenfalls aus der Natur (sogenanntes angeschossenes Salz). Die übrigen drei Kristalle derselben Abbildung wurden im Laboratorium durch gewöhnliche Kristallisation von Natriumchlorid aus wässerigen Lösungen (durch Abkühlen der bei höheren Temperaturen gesättigten Lösungen und durch Abdampfen des Lösungsmittels hergestellt.

Abb. 38.

Auf der zweiten Tafel, die ich zeige, sehen Sie zwei Mikrophotographien (lineare Vergrößerung auf den Originalaufnahmen ca. 300 fache).

Der Natriumchlorid-Niederschlag, der durch Abb. 39 dargestellt wird, wurde auf folgende Weise erhalten: zu 15 ccm einer bei 20° C gesättigten wässerigen Lösung von Natriumchlorid[1]) wurden 20 ccm käuflicher absoluter Methylalkohol[2]) in einem Guß und unter Schütteln zugesetzt; der Niederschlag wurde 15 Minuten später auf ein Objektglas gebracht, mit dem Deckgläschen bedeckt und photographiert. Wie man sieht, besteht der Niederschlag aus Natriumchloridwürfeln.

Der Niederschlag der Mikrophotographie Abb. 40 wurde auf

---

[1]) 100 g dieser Lösung enthalten ca. 26,4 g NaCl.

[2]) Der im Handel vorkommende „absolute" Alkohol enthält immer ein gewisses Quantum Wasser; überhaupt absorbieren auch wirklich „absolute" Flüssigkeiten (s. unten: Benzol), wenn man keine besonderen Apparate gebraucht, während der Arbeit ganz beträchtliche Quantitäten Wasser aus der Luft. Deswegen wird man lieber annehmen, daß sich diese Flüssigkeiten nur gewissermaßen den absoluten annähern.

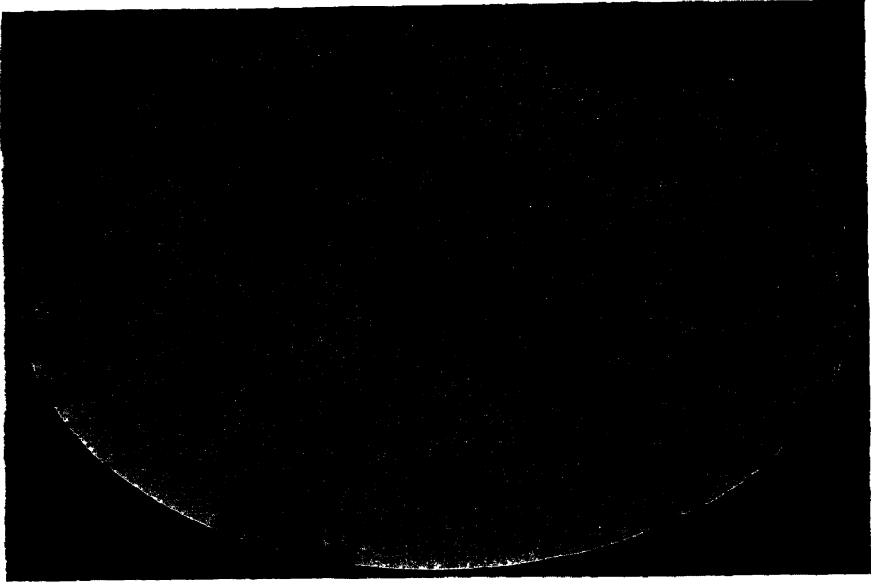



Abb. 39.

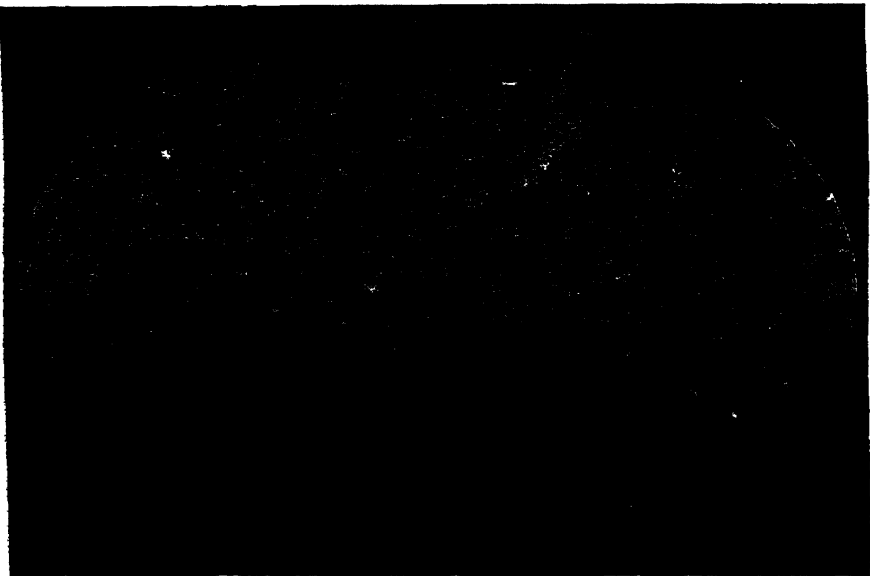



Abb. 40.

olgende Weise erhalten: zu 40 ccm Propylalkohol wurden 4 ccm iner gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol[1]) in einem Guß und unter Schütteln zugefügt und der Niederschlag nach 30 Minuten (unter denselben Bedingungen wie im ersten Versuche) photographiert. Der Niederschlag stellt ein Gemenge von Würfeln in geringer Anzahl) und Würfel-Oktaedern dar; die Oktaederlächen sind häufig nicht ganz regelmäßig entwickelt. Infolge ler Lichtreflexe von den Kristallflächen erscheinen die Würfel-Oktaeder auf der Photographie nicht plastisch genug.

Auf der nächsten Tafel sehen Sie wieder zwei Mikrophotographien von Natriumchlorid-Niederschlägen.

Ich möchte Sie darauf aufmerksam machen, daß die Vergrößerungen dieser Mikrophotographien (Abb. 41 u. 42) nicht gleich sind: die erste (Abb. 41) ist bei einer 300fachen Vergrößerung, lie zweite (Abb. 42) bei einer 1800fachen aufgenommen worden Objektiv 3 mm, Kompensationsokular 18).

Der Niederschlag der ersten Mikrophotographie (Abb. 41) wurde auf folgende Weise erhalten: 4 ccm einer gesättigen Lösung von NaCl in Methylalkohol wurden in einem Guß und unter Schütteln in eine Mischung von 30 ccm Propylalkohol mit 10 ccm Äther gegossen. Nach 1 Stunde und 20 Minuten wurde der abgesetzte Niederschlag (die Herstellungsmethode des mikroskopischen Präparates und die Vergrößerung waren dieselben wie in den vorgehenden Versuchen) photographiert. Wie Sie sehen, stellen die Körner des Niederschlages kristallinische Wachstumsfiguren (kristallinische Skelette) dar.

Der auf der zweiten Mikrophotographie (Abb. 42) abgebildete Niederschlag von NaCl wurde auf folgende Weise dargestellt: 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol wurden in einem Guß und unter Schütteln in eine Mischung von 20 ccm Propylalkohol und 20 ccm Äthyläther gegossen. Nach 3 Stunden und 30 Minuten ist die Lösung noch nicht ganz klar geworden (ein Teil des Niederschlages hielt sich lange in Suspension), doch der größte Teil des Niederschlags hat sich am Boden gesammelt. Der abgesetzte Niederschlag wurde photographiert; da aber dieser Niederschlag bei einer 300fachen Vergrößerung vollkommen „amorph“ erschien, so wurde für die Feststellung seiner Struktur

---

[1]) In 100 g „absolutem“ Methylalkohol lösen sich 1,39 g NaCl, und in 100 g 98 proz. Methylalkohol lösen sich 1,50 g.

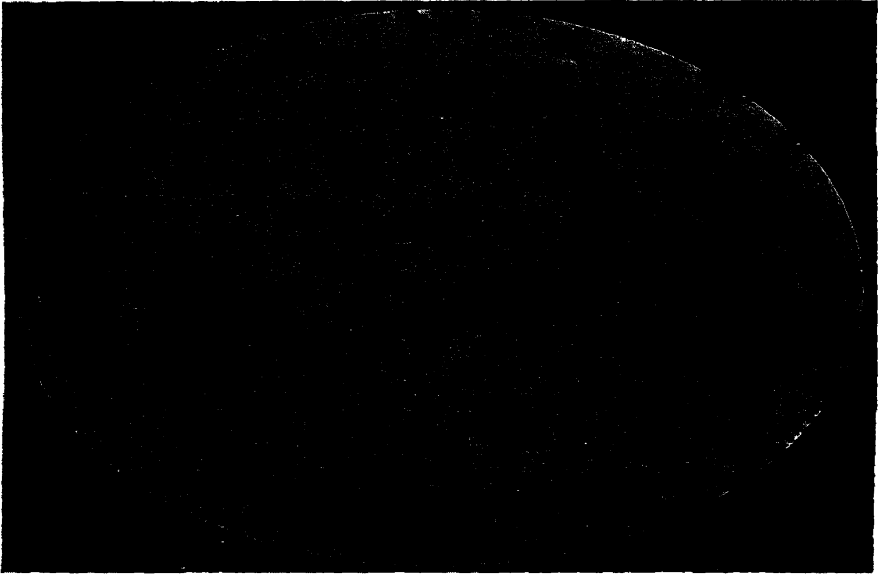



Abb 41

Abb. 42.

eine stärkere Vergrößerung, die 1800fache, angewendet. Wie Sie deutlich auf der Mikrophotographie sehen können, stellen die größten Körner des Niederschlags kristallinische Skelette (kristallinische Wachstumsfiguren) dar.

Ich werde Ihnen nun die zwei letzten mikrophotographischen Aufnahmen von Natriumchlorid-Niederschlägen zeigen (Abb. 43 und 44). Beide Mikrophotographien sind bei 1800facher Vergrößerung aufgenommen worden. Ich muß bemerken, daß stärkere Vergrößerungen als die 1800fache nichts Neues in der Struktur der Niederschläge entdecken helfen, weshalb ich nur diese Vergrößerung gewählt habe.

Der Natriumchlorid-Niederschlag der Mikrophotographie Abb. 43 ist auf folgende Weise entstanden: 4 ccm einer gesättigten NaCl-Lösung in Methylalkohol wurden in einem Guß und unter Schütteln in eine Mischung von 10 ccm Propylalkohol mit 30 ccm Äthyläther gegossen. Man erhält eine milchweiße, trübe Flüssigkeit, die sich nach 24 Stunden noch nicht abgeklärt hat, obgleich sie teilweise einen Niederschlag von feinkörniger, „amorpher" Struktur ausscheidet. Die Körnerform dieses Niederschlages konnte auch bei den stärksten Vergrößerungen des modernen Mikroskops nicht festgestellt werden. Wie Sie auf der Mikrophotographie sehen, besteht der Niederschlag aus Aggregaten (Flocken) von einer undeutlichen, körnigen (punktartigen) Struktur.

Die Entstehungsbedingungen des Natriumchlorid-Niederschlages, welcher auf der Mikrophotographie Abb. 44 abgebildet ist, waren die folgenden: 4 ccm gesättigter NaCl-Lösung in Methylalkohol wurden in einem Guß und unter Schütteln in 40 ccm Äthyläther gegossen. Durch dieses Eingießen erhält man eine stark opaleszierende Flüssigkeit, welche im durchfallenden Lichte rötlichbräunlich erscheint, was für kolloide Lösungen (welche den Suspensionen ziemlich nahe stehen), charakteristisch ist. Nach 24 Stunden ergibt die Flüssigkeit nur einen minimalen Niederschlag, jedoch zeigt die kolloide Lösung nach 24 Stunden noch keine Kennzeichen einer allgemeinen Koagulation. Die Mikrophotographie (Abb. 44) stellt den soeben erwähnten minimalen Niederschlag vor. Sie sehen, daß die Struktur dieses Niederschlages von NaCl sich kaum von der des soeben demonstrierten (Abb. 43) unterscheidet.

Gießt man weniger als 4 ccm einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol in sehr stark abgekühlten Äther (z. B.

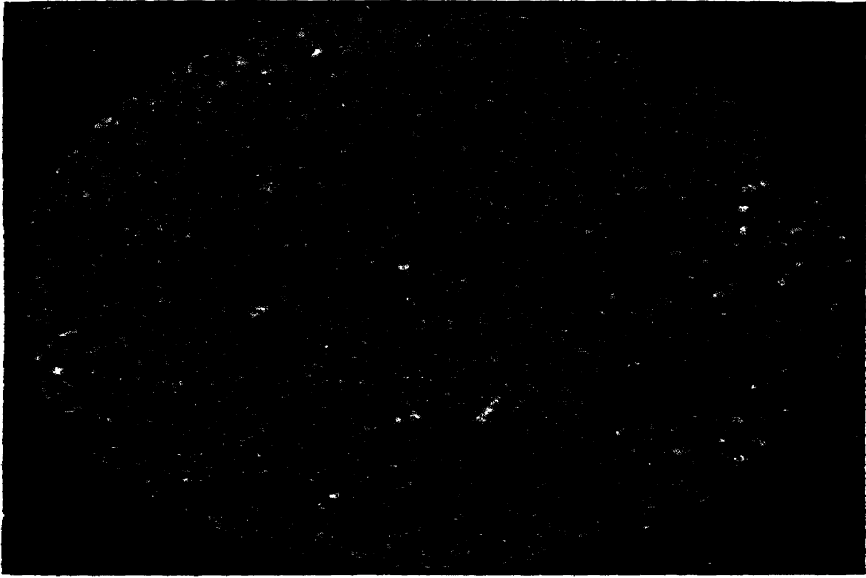



Abb. 43.

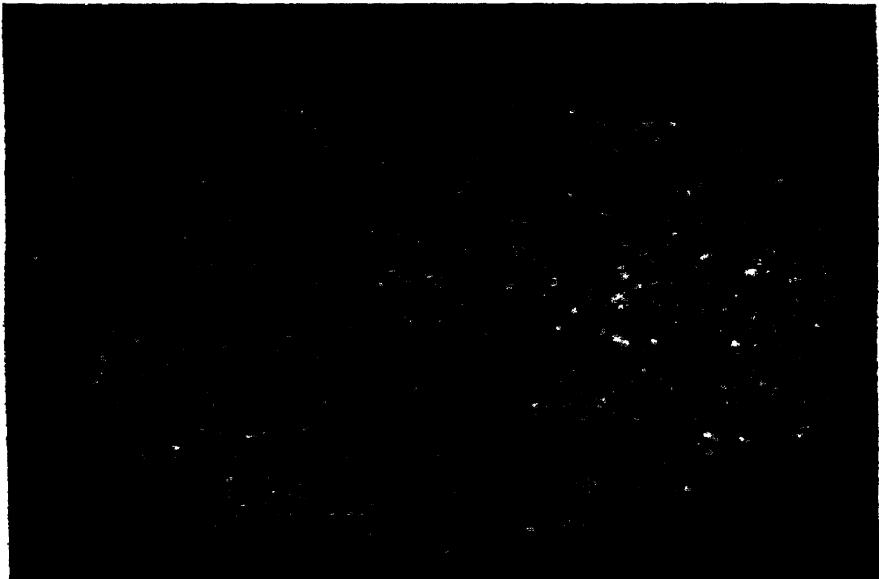



Abb. 44.

—80°), oder verwendet man schwächere Konzentrationen der Natriumchloridlösung in Methylalkohol als die Sättigungskonzentration, so erhält man kolloide Lösungen mit äußerst feinen Teilchen; nach Wo. Ostwalds Terminologie muß man sagen, daß unter den angegebenen Bedingungen kolloide Lösungen von sehr hohem Dispersitätsgrade entstehen, welcher wenigstens während einer gewissen Zeitdauer der Existenz dieser Lösungen dem molekularen Dispersitätsgrade nahe kommt. Die Natriumchlorid-Niederschläge, welche aus bei sehr niedrigen Temperaturen hergestellten, kolloiden NaCl-Lösungen in Äther erhalten werden, sind nicht zu unterscheiden von den gewöhnlichen Siliziumhydroxydniederschlägen, die man bei Zimmertemperatur unter den üblichen Bedingungen unserer analytischen Praxis erhält: sie haben dieselbe gallertartige Konsistenz und sind ebenso beständig (bei niedrigen Temperaturen).

Nun werde ich in der Form einer Tabelle die Resultate zweier Versuche über die Niederschläge von Natriumchlorid in Äthyläther bei sehr niedrigen Temperaturen: —50° C und —70° C geben. Diese Daten habe ich einer alten, umfangreichen Arbeit über die Niederschläge verschiedener Salze in Äther und Amylalkohol entnommen; diese Arbeit habe ich vor vierzehn Jahren unter Mitarbeit meines Assistenten A. L. Stein[1]) gemacht, aber in vollem Umfange ist sie bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden. Aus den in der Tabelle beschriebenen Erscheinungen werden Sie sich einen klaren Begriff über den Niederschlagsprozeß des Natriumchlorids aus seinen kolloiden, bei niedrigen Temperaturen hergestellten Lösungen machen können.

Niederschläge von NaCl in Äther bei niedrigen Temperaturen.

Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und A. L. Stein.

I. Die Ausführungsbedingungen des Versuchs: In 500 ccm Äthyläther, auf —50° C abgekühlt, wurde unter energischem Umrühren 1 ccm einer NaCl-Lösung in Methylalkohol,

II. Die Ausführungsbedingungen des Versuchs waren dieselben wie in I., nur war die Temperatur des Äthers während des Eingießens —70° C, und es wurden 4 ccm einer

[1]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. (Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden.) S. 111, 67 u. folg. 119, 120 (1911).

welche in 1 ccm 0,012 g NaCl enthielt, gegossen.

Nach 5 Minuten vom Momente des Zusammenmischens an wurde das Gefäß mit dem erhaltenen System aus der kühlenden Mischung herausgenommen und in ein Gefäß mit Äthylalkohol gestellt[1]) (bei 20° C).

NaCl-Lösung, welche in 1 ccm 0,005 g NaCl enthielt, zugegossen.

Veränderungen des erhaltenen Systems im Laufe der Zeit.

100 ccm des erhaltenen Systems enthalten 0,00239 g Natriumchlorid. (Auf 500 ccm Äther ca. 1 ccm Methylalkohol.)

Beobachtungen: In den ersten Momenten nach dem Herausnehmen des Gefäßes aus der kühlenden Mischung ist die Flüssigkeit vollkommen wasserklar; keine Opaleszenz zu bemerken. Später beim Steigen der Temperatur eine feinste homogene Opaleszenz (violett-blau). Nach 30 Stunden bemerkt man einen kleinen Niederschlag am Boden in der Form feiner, gallertartiger Flocken. Im Laufe der Zeit wird der Niederschlag größer, die Opaleszenz gröber. 12 Tage nach Beginn des Versuchs erschien der Tyndall-Kegel (von einer Bogenlampe) deutlich in kleinste Teilchen differenziert.

Völliges Niederschlagen nach 26 Tagen vom Momente des Beginns des Versuches an gerechnet.

100 ccm des erhaltenen Systems enthalten 0,0039 g Natriumchlorid. (Auf 500 ccm Äther ca. 4 ccm Methylalkohol.)

Beobachtungen: Sofort nach dem Herausnehmen des Gefäßes aus der kühlenden Mischung entsteht in der Flüssigkeit eine auffallend homogene, violettblaue Opaleszenz.

Nach ½ Stunde erscheinen gallertartige, durchscheinende Flocken, die den Siliziumhydroxyd-Flocken sehr ähnlich sind. Nach 2 Stunden 15 Minuten haben sich die Flocken abgesetzt, jedoch opalesziert die Flüssigkeit immer noch. Opaleszenz homogen und fein. Die abgesetzten Flocken werden im Laufe der Zeit dichter und weißer; die Opaleszenz gröber. Nach 4 Tagen bemerkt man außer den an dem Boden abgesetzten noch feine, leichte, weiße Flocken in der Flüssigkeit verteilt. Außerdem ist ein nichtdifferenzierter Tyndall-Kegel vorhanden. Die Flocken setzen sich allmählich an den Wänden und am Boden ab. Völliges Niederschlagen nach 16 Tagen vollendet, wobei der Tyndall-Kegel ebenso schwach wie in reinem Äther geworden ist.

§ 14. Die Löslichkeit und die Form der Niederschläge.

Von mir selbst und auch zusammeu mit A. L. Stein wurden auf diese Weise, wie ich seinerzeit das Natriumchlorid unter-

[1]) Bemerkung: Das Gefäß wurde in Äthylalkohol gestellt, weil sich die Wände an der Luft mit Reif bedecken, was die Beobachtung unmöglich macht.

sucht habe[1]), alle Salze der Alkalimetalle (Na, K, Li, Rb, Ce, NH_4) von den folgenden Typen: RCl, RBr, RJ, RCN, RCNS, R_2CO_3, R_2SO_4 und RNO_3 untersucht.

Die Resultate, die sich aus diesen Untersuchungen ergaben, waren genau dieselben, wie die Resultate meiner Versuche mit Natriumchlorid, welche ich Ihnen soeben mitgeteilt und durch Mikrophotographien illustriert habe.

Den Resultaten dieser Versuche kann man noch folgendes Interessante entnehmen: Es erwies sich, daß die Veränderungen des Niederschlages nicht nur qualitativ für alle untersuchten Stoffe unter entsprechenden Umständen gleich waren, sondern daß auch für diejenigen Stoffe, für welche die Bedingung gleicher Löslichkeit galt, beim Eingießen ihrer methylalkoholischen Lösungen in Äther dieselben Niederschlagsformen bei annähernd denselben Konzentrationen der Lösungen erhalten wurden (selbstredend wurden immer gleiche Volumina der Lösungen eingegossen). Was die qualitative Seite der Erscheinungen anbelangt, z. B. die Folgerichtigkeit des Auftretens von verschiedenen Niederschlagsformen, so verlaufen die Erscheinungen in diesem Sinne mit einer ganz auffallenden Gleichartigkeit.

Ich will von neuem Ihre Aufmerksamkeit auf den Niederschlagsvorgang von Natriumchlorid in Mischungen von Propylalkohol und Äther (bei Anwesenheit von 4 ccm Methylalkohol) richten; dabei werde ich die fünf Fälle des NaCl-Niederschlags betrachten, welche den fünf letzten Mikrophotographien (s. oben Abb. 40—44), die ich Ihnen demonstriert habe, entsprechen.

Die Löslichkeit des Natriumchlorids bei Zimmertemperatur in Meythl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol wird (in Gramm) durch die folgenden Zahlen ausgedrückt[2]):

1,31; 0,065; 0,012; 0,002.

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloidchem.-Beihefte, Bd. 4, S. 102—111 (1912).

[2]) Diese Zahlen sind dem vorzüglichen Handbuche „Solubilities of inorganic and organic compounds“ von A. Seidell (Second Edition, New York 1919), S. 648, entnommen.

Vgl. auch das vortreffliche Buch von Prof. Dr. V. Rothmund, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“, Leipzig 1907. (S. 134.) Man muß bedenken, worauf Prof. Dr. V. Rothmund selbst auf S. 133 hinweist, daß die Daten über die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sehr häufig nicht genau und widersprechend sind; ich glaube, daß es durch den Gehalt der Salze und der sog. „absoluten“ Lösungsmittel an Wasser zu erklären ist.

Was die Löslichkeit des Natriumchlorids in Äthyläther anbetrifft, so ist sie in jedem Falle kleiner als 0,0001 g NaCl in 100 ccm Äther; das folgt z. B. aus dem Versuche, den ich unter Mitarbeit von A. L. Stein gemacht. Wir haben 0,1 ccm einer Natriumchloridlösung in Methylalkohol, welche in 0,1 ccm nur 0,0005 g NaCl enthielt, in 500 ccm Äther bei Zimmertemperatur eingegossen, und dabei haben wir die Entstehung einer feinen Opaleszenz in der Flüssigkeit beobachtet; folglich ist die Löslichkeit von NaCl in 100 ccm Äther kleiner, als 0,0001 g; auf Grund anderer analoger Versuche kann man vermuten, daß diese Löslichkeit mehrfach kleiner ist als 0,0001 g in 100 ccm.

In den fünf Versuchen, bei denen die in Abb. 40—44 demonstrierten Niederschläge von Natriumchlorid erhalten wurden, wurden je 4 ccm der Natriumchloridlösung in Methylalkohol zuerst in Propylalkohol, dann in ein Gemisch von Propyalkohol und Äther und schließlich in reinen Äther gegossen.

Aus den oben angegebenen Daten der Löslichkeiten (auch wenn sie nicht ganz genau sind) dürfte es klar geworden sein, daß die Löslichkeit des Natriumchlorids in den resultierenden Flüssigkeiten immer abnimmt, indem man von dem Gemische von Propylalkohol mit 4 ccm Methylalkohol zu dem Gemische von Äthyläther mit 4 ccm Methylalkohol kommt. Da die Quantitäten des in den Niederschlag auszuscheidenden Natriumchlorids in allen diesen Gemischen sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden und natürlich nicht so scharf, wie Sie es im Falle von $BaSO_4$ beobachten konnten, wo die Konzentration der reagierenden Lösungen von einigen Tausendsteln der normalen bis zur siebenfach normalen variierte, so tritt in den vorliegenden Versuchen mit Natriumchlorid ganz besonders deutlich der Einfluß der Löslichkeit auf das Ausscheiden ein und desselben Stoffes (NaCl) aus Flüssigkeiten, die diesen Stoff in verschiedenen Graden lösen, hervor. In den Flüssigkeitsgemischen, welche die kleinste Löslichkeit besitzen, wird Natriumchlorid am leichtesten in kolloiden Niederschlagsformen erhalten.

So existiert denn (bei sonst gleichen Bedingungen) ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Löslichkeit eines Stoffes in einem gegebenen Medium und der Leichtigkeit, ihn in kolloiden Niederschlagsformen zu erhalten.

Das heißt, daß mit der Verminderung der Löslichkeit eines gegebenen Stoffes bei gleichen Quantitäten

des sich „praktisch momentan"[1]) ausscheidenden Niederschlages und bei sonst gleichen Bedingungen derjenige Niederschlag die feinsten Körner haben wird, welcher in einem Medium ausgeschieden wurde, das diesen Stoff am wenigsten löst.

Sie werden sich aus den später beschriebenen Versuchen von der Richtigkeit des oben erwähnten Schlusses immer weiter überzeugen.

Der Übergang der Natriumchlorid-Niederschläge (wie auch der anderen oben erwähnten Salze, die sich gut in Wasser lösen) aus einer Form in die andere ist leicht zu beeinflussen. Damit die feinkörnige Niederschlagsform in die grobkörnige übergehe, braucht man nur der Lösung, aus welcher sich der Niederschlag ausgeschieden hat, etwas Methylalkohol, Äthylalkohol oder ein Gemisch dieser Alkohole mit Wasser zuzufügen; dadurch wird die Löslichkeit des Natriumchlorids erhöht, und es ist experimentell nachgewiesen worden, daß durch solche Zusätze der Übergang feinkörniger Niederschläge in grobkörnige wesentlich beschleunigt wird. Wenn man aber die gallertartigen Natriumchlorid-Niederschläge bei sehr niedrigen Temperaturen unter Äthyläther aufbewahrt, so behalten sie ihre feinkörnige Struktur sehr lange.

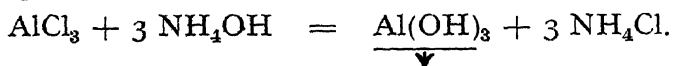
§ 15. Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Niederschlagsformen eines typischen Repräsentanten der „Welt der Kolloide", des Aluminiumhydroxyds.

Nachdem Sie von allen oben angeführten Versuchen Kenntnis genommen haben, wird es Ihnen keine Schwierigkeiten bieten, sich einen klaren Begriff zu machen, auf welche Weise die Veränderung der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Niederschlagsformen des typischen Repräsentanten der „Welt der Kolloide", des Aluminiumhydroxyds, wirken muß. Zu diesem „kolloiden Stoffe" gehe ich nun über.

---

[1]) Nur „praktisch" d. h. für unsere Wahrnehmungsorgane „momentan"; in Wirklichkeit haben wir auch hier mit ungleichen, wenn auch sehr kleinen, Zeiträumen zu tun, die für die Entstehung eines Niederschlages notwendig sind; nur wegen ihrer Kleinheit werden diese Zeiträume von uns in gleicher Weise als verschwindend kleine wahrgenommen, und so kann von „praktisch momentan" verlaufenden Abscheidungen die Rede sein. Ausführlicher über die Verhältnisse zwischen Entstehungsgeschwindigkeit und Struktur bei Niederschlägen, siehe meinen dritten Vortrag.

Das Aluminiumhydroxyd wurde durch die gewöhnliche doppelte Umsetzung erhalten. Diese Reaktion wird durch das folgende Schema ausgedrückt:

$$AlCl_3 + 3\,NH_4OH \;=\; \underline{Al(OH)_3}\downarrow + 3\,NH_4Cl.$$

Die wässerigen reagierenden Lösungen wurden genau auf dieselbe Weise dargestellt wie auch bei der bereits beschriebenen Darstellungsreaktion des Bariumsulfats in Wasser. Wenn man mit diesen reagierenden Lösungen bei Zimmertemperatur arbeitet, so stößt man bei Lösungen, welche verdünnter als $^1/_{10\,000}$ normal sind, auf große Schwierigkeiten bei der Erzeugung von Alumium-hydroxyd-Niederschlägen.

Schon minimale Überschüsse einer der beiden Reaktionskomponenten (NH_4OH oder $AlCl_3$), welche bei der Arbeit mit so stark verdünnten Lösungen wohl kaum zu vermeiden sind, beeinflussen den Niederschlagsprozeß in hohem Maße.

Je nachdem man die Aluminiumchloridlösung in die Ammoniaklösung gießt oder umgekehrt, entsteht der Niederschlag auf verschiedene Weise. Diese Einflüsse wirken zwar auch bei höheren Konzentrationen der reagierenden Lösungen, aber hier sind sie leichter zu vermeiden.

Ich werde mich hier einer Analyse des Niederschlagsprozesses von Aluminiumhydroxyd bei Zimmertemperatur für das Gebiet sehr stark verdünnter Lösungen enthalten, weil ich später in dem vorliegenden Vortrage den Prozeß des Niederschlagens aus stark verdünnten Lösungen für einen anderen Stoff eingehend beschreiben werde; obgleich dieser andere Stoff unter denselben physikalisch-chemischen Bedingungen, welche für das Aluminiumhydroxyd im Wasser bestehen, untersucht wurde, bietet er doch gewisse Bequemlichkeiten für genaue quantitative Untersuchungen.

Der Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf das Niederschlagen des Aluminiumhydroxyds wurde von mir für die Konzentrationen von $^1/_{500}$ normal und auch für schwächere bei den Siedetemperaturen der reagierenden Lösungen untersucht. Für die stärkeren Konzentrationen als n/500, wurden Untersuchungen sowohl bei 100° C als auch bei Zimmertemperatur angestellt.

Es wurden immer die Aluminiumchloridlösungen in die Ammoniaklösungen, aber niemals umgekehrt gegossen; dabei

wurden die nötigen Maßregeln angewandt, damit der Überschuß von Ammoniak minimal sei. (Selbstverständlich war $AlCl_3$ niemals im Überschuß vorhanden.)

Da die Wirkung von Überschüssen der Komponenten der Reaktion ($AlCl_3$ und NH_4OH) auf die Niederschlagsform speziell untersucht wurde, und da ich die Resultate dieser Untersuchung an geeigneter Stelle in dem vorliegenden wie auch in meinem zweiten Vortrage mitteilen werde, so werden die speziellen Bedingungen und die einzelnen Einschränkungen, welche ich jetzt bei der Darlegung der Erscheinungen beim Niederschlagen des Aluminiumhydroxyds eingeführt habe, wohl keine Hindernisse zum Verständnis bieten. Diese speziellen Bedingungen und diese Einschränkungen habe ich aus rein didaktischen Gründen eingeführt, damit fremde Einflüsse nicht den eigentlichen Vorgang der zu untersuchenden Erscheinungen des Niederschlagens verdecken.

Wenn man in eine $^1/_{2500}$ normale Ammoniaklösung ($^1/_2$ Liter) eine Aluminiumchloridlösung von derselben Konzentration (auch $^1/_2$ Liter) gießt (dabei muß beim Eingießen nur eine sehr schwache alkalische Reaktion erreicht werden, d. h. eine sehr schwache Rosa-Färbung durch Phenolphthalein), und wenn man das Gemisch durch Kochen bis zu einer ganz deutlichen Opaleszenz bringt, so scheidet sich, nachdem die Flüssigkeit eine Zeitlang kühl gestanden hat, aus der Flüssigkeit ein feiner, kristallinischer Aluminiumhydroxyd-Niederschlag aus. Im Laufe von 10—12 Tagen hat sich der Niederschlag gut auf den Boden abgesetzt; nachdem man den größten Teil der Flüssigkeit abdekantiert hat, ist es leicht, den Niederschlag nebst der übriggebliebenen Flüssigkeit in ein Probierglas zu bringen. Seinem äußeren Aussehen nach erinnert der erhaltene Niederschlag an den feinkristallinischen Niederschlag von oxalsaurem Kalzium. Ebenso wie dieser kriecht auch der mikrokristallinische Aluminiumhydroxyd-Niederschlag die mit Wasser befeuchteten Probierglaswände hoch hinauf. Wenn man in einem Probierglase größere Mengen dieses Aluminiumhydroxyd-Niederschlages aus mehreren Litern reagierender Lösungen sammelt und denselben mit dem $BaSO_4$-Niederschlage, welcher aus den n/2 bis n/5-Konzentrationen erhalten wurde, vergleicht, so erscheinen beide einander sehr ähnlich.

Was die Mikrostruktur des Niederschlages betrifft, so wird Ihnen dieselbe aus den Mikrophotographien der Abb. 45, 46, 47, 48 klar werden.

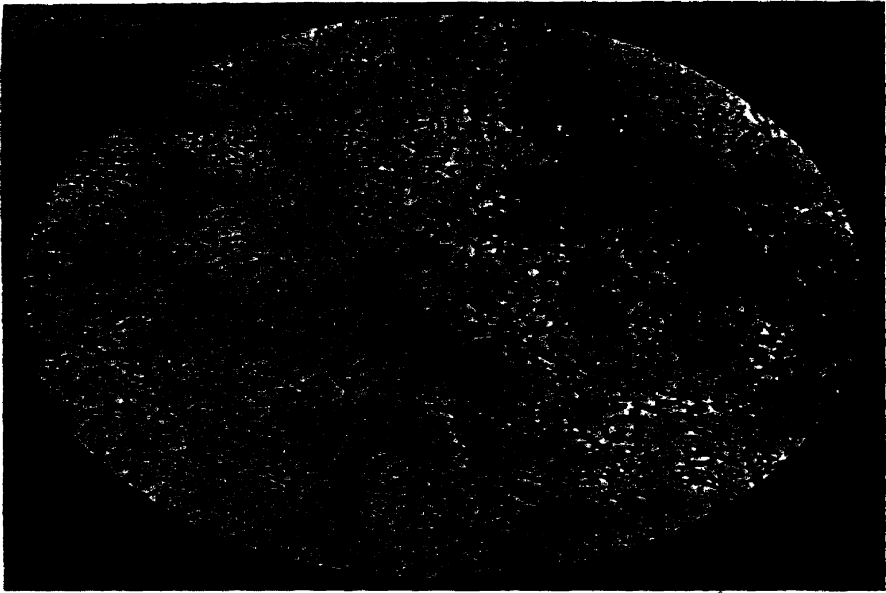



Abb. 45.

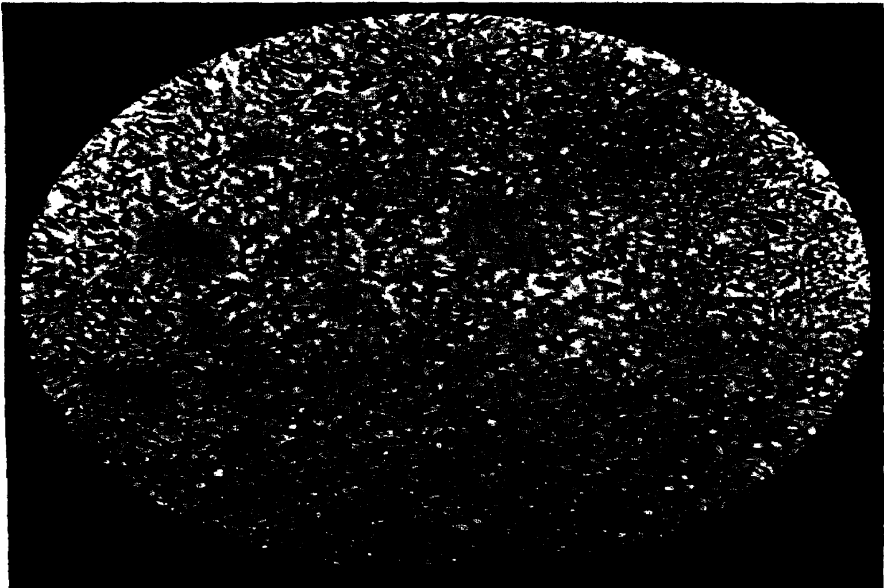



Abb. 46.

Um den Vergleich mit dem Bariumsulfat zu erleichtern, ist auf Abb. 45 ein Niederschlag von Bariumsulfat, welcher bei Zimmertemperatur aus $^{1}/_{5}$ n-Lösungen erhalten wurde, neben einem Aluminiumhydroxydniederschlag in Abb. 47 abgebildet. Wie Sie sehen, stehen die beiden Niederschläge, was die Größe der Körner betrifft, einander sehr nahe. Doch sind die Konzentrationen, bei denen diese Niederschläge erhalten wurden, ganz verschieden; für Bariumsulfat war die Konzentration $^{1}/_{5}$ normal, für Aluminiumhydroxyd $^{1}/_{2500}$; außerdem ist der Hydroxydniederschlag bei 100° C und bei einem, wenn auch sehr geringen Überschusse von Ammoniak entstanden.

Ungefähr bei den $^{1}/_{1000}$ normalen Konzentrationen hört für das Aluminiumhydroxyd das Gebiet der pulverartigen, deutlich körnigen Niederschläge, die durch Vermischung von siedenden reagierenden Lösungen bei einem kleinen Überschuß von Ammoniak im Beginn des Niederschlagens entstehen, auf. Wenn Sie sich entsinnen wollen, liegt diese Grenze für Bariumsulfat bei ca. 0,75 n/1, wenn man die Lösungen bei 20° C mischt. Das heißt, daß für das Aluminiumhydroxyd bei 100° C und bei einem kleinen Überschusse von Ammoniak die Konzentration beinahe um das 1000fache schwächer ist als für das Bariumsulfat.

Das Gebiet der „amorphen" Niederschlagsformen beginnt für das Aluminiumhydroxyd (bei einer Temperatur von ca. 100° C und einem Überschusse von Ammoniak bei Beginn der Ausscheidung) bei etwas schwächeren Konzentrationen als $^{1}/_{500}$ normal; bei einer Konzentration von N/3 ist es möglich, mit vollkommener Deutlichkeit die außerordentlich feine, körnige Struktur des Niederschlages zu entdecken, jedoch nur bei seitlicher Beleuchtung des Präparates und bei den maximalsten mikroskopischen Vergrößerungen, unter Anwendung eines Objektivs mit höchstem Auflösungsvermögen.

Bei N/1 Konzentration und bei den aufwärts steigenden Konzentrationen entstehen großzellige Gallerten. Die Durchsichtigkeit dieser Gallerten erhält sich nur eine kurze Zeit wegen der Sprödigkeit[1]) (geringe Widerstandsfähigkeit gegen die ausdehnenden und kontraktiven Kräfte) der Zellwändchen, welche,

[1]) Diese Sprödigkeit ist m. E. teilweise durch die Wirkung des Überschusses der Reaktionskomponenten (NH_4OH oder $AlCl_3$) verursacht; aber diese Überschüsse sind, wie aus dem Mechanismus der Gallertbildung klar hervortritt, unvermeidlich.

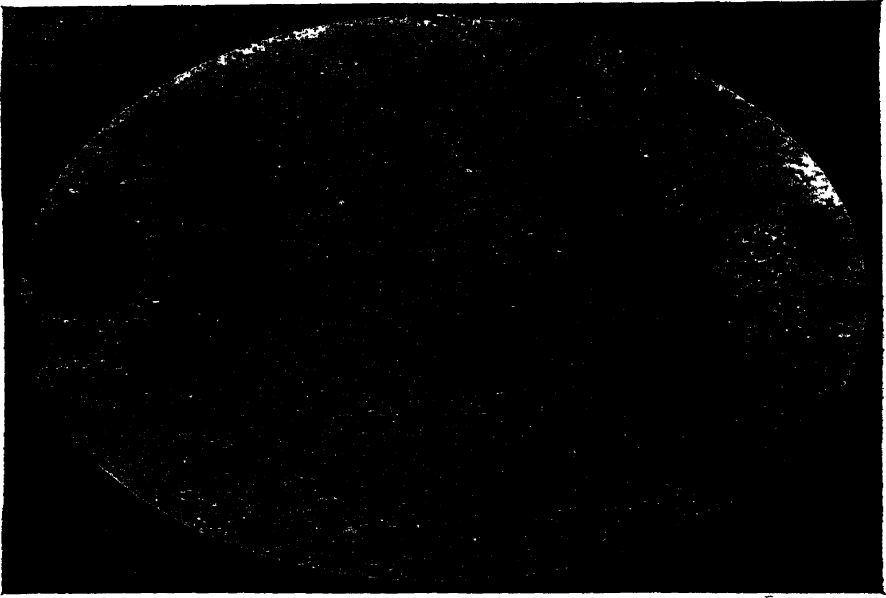



Abb. 47.

Abb. 48.

wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, in kleine Stückchen zerfallen (Abb. 49). Die Struktur dieser Stückchen ist so fein, daß dieselben auch bei den stärksten Vergrößerungen des Mikroskopes nicht differenzierbar sind.

Die Erscheinungen einer vollkommenen Gelatinierung verlaufen genau auf dieselbe Weise wie beim Bariumsulfat. Bei einer dreifach-normalen Konzentration erhält man schon bei vollkommener Gelatinierung ziemlich dichte Aluminiumhydroxyd-Gallerten. Man muß beachten, daß die Entstehung der gallert-

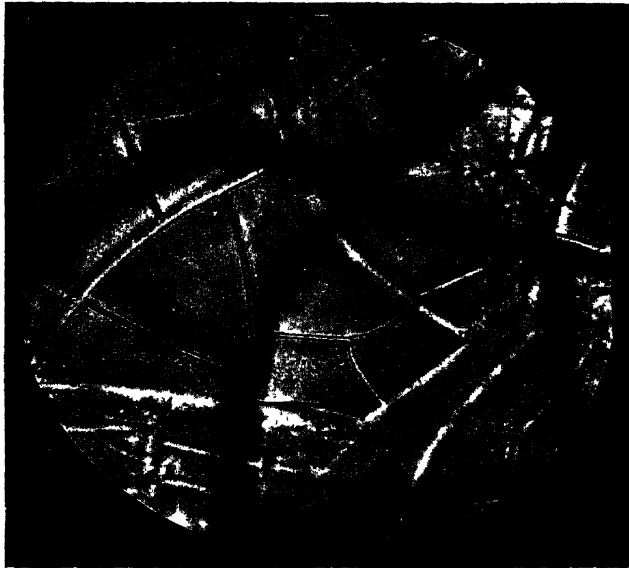



Abb. 49.

artigen Hüllen um die Tropfen der eingegossenen reagierenden Lösung für das Bariumsulfat (die Bildung von unbeständigen, leicht zerfallenden Zellen der großzelligen Gallerten) in der Nähe von den 2 normalen Konzentrationen geschieht, dagegen geschieht dasselbe für das Aluminiumhydroxyd bei N/1-Konzentration. Das heißt, daß die Konzentrationen, welche für die Entstehung der Zellhüllen beider in Frage kommender Stoffe erforderlich sind, sich sehr wenig voneinander unterscheiden: nur um das doppelte; dagegen unterscheiden sich die Konzentrationen in dem Gebiet der körnigen, pulverförmigen Niederschläge um etwa das tausendfache.

Für die Entstehung einer mehr oder weniger dichten Hülle, die die Tropfen der eingegossenen Lösung umgibt (auf diese Weise bilden sich überhaupt die Zellen solcher Gallerten), und die das weitere Reagieren der Lösungen wegen ihrer Halbdurchlässigkeit hemmt, sind beträchtliche Mengen desjenigen Stoffes erforderlich, der sich in den sich gegenseitig berührenden Schichten der Lösung ausscheidet. Diese Stoffmengen können nicht unter eine gewisse Grenze sinken; denn es könnte sich dann keine dichte Hülle um die Tropfen bilden. Daraus geht hervor, daß sich Gallertzellen für verschiedene Stoffe eben bei nicht allzu großen Differenzen der Konzentrationen der reagierenden Lösungen[1]) bilden müssen, was auch durch Versuche bestätigt wird.

§ 16. Veränderung der Struktur der Aluminiumhydroxyd-Niederschläge im Laufe der Zeit und unter dem Einflusse der die Löslichkeit befördernden Faktoren.

Wenn die Konzentrationen der reagierenden Lösungen, die der ursprünglichen Entstehung der Zellen entsprechen, für Bariumsulfat und für Aluminiumhydroxyd nicht allzu verschieden sind, so ist die Übergangsgeschwindigkeit aus den sehr feinkörnigen Niederschlägen in die grobkörnigen Niederschläge für das Bariumsulfat bedeutend größer als für das Aluminiumhydroxyd. Solche Vergleiche der Übergangsgeschwindigkeiten müßte man selbstverständlich unter Vermeidung von Überschüssen der Reaktionskomponenten (z. B. NH_4OH) ausführen. Aber auch beim Zugießen von Ammoniak verläuft der Prozeß des Überganges der flockig-gallertartigen Niederschläge des Aluminiumhydroxyds in mikrokristallinische langsamer als derselbe Prozeß für Bariumsulfat trotz der Eigenschaft des Ammoniaks, die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in Wasser zu befördern; über diese Eigenschaft des Ammoniaks wird weiter die Rede sein.

Im folgenden sind die Resultate der Versuche wiedergegeben.

Ich habe einen durch Reaktion in verdünnten reagierenden Lösungen (in etwa $^1/_{500}$ normaler Konzentration) erhaltenen, flockig-gallertartigen Aluminiumhydroxyd-Niederschlag mit 2 Liter etwas ammoniakhaltigen Wasser durchgerührt und für $1/2$ Jahr

---

[1]) Bei der Entstehung der Zellen spielen auch andere Faktoren, außer der Konzentration, eine gewisse Rolle; darüber soll in einem anderen Vortrage die Rede sein.

auf das Sandbad gestellt, dessen Temperatur zwischen 90° und 50° C schwankte. Nach ½ Jahre bestand der Niederschlag, den Sie auf der Mikrophotographie Abb. 50 sehen (Vergrößerung 2340fach) aus deutlichen Mikrokristallen.

Wie ich bereits gesagt habe, steht ein flockenartiger Barium-Niederschlag, welcher durch den Zerfall von großzelligen Gallerten entsteht, wegen der Feinheit seiner Struktur den Aluminiumhydroxydflocken, welche bei $^1/_{500}$ normalen Konzentration erhalten waren, am nächsten und ist nach 21tägiger Erwärmung

Abb. 50.

(Tag und Nacht) mit Wasser bei 100° C teilweise in einen mikrokristallinischen Niederschlag übergegangen[1]).

C. Doelter[2]) erhielt kristallinische Schuppen von Aluminiumhydroxyd, indem er einen flockig-gallertartigen Aluminiumhydroxydniederschlag mit Wasser unter Zusatz von 0,25% eines Ge-

[1]) Selbstredend bezieht sich diese Ähnlichkeit nur auf die Struktur, aber nicht auf das äußere Aussehen; denn natürlich die Bariumsulfat-Flocken sind, da sie bei höheren Konzentrationen der reagierenden Lösungen erhalten wurden, dichter und weißer als die des Aluminiumhydroxyds, welche bei schwachen Konzentrationen entstanden waren.

[2]) C. Doelter, Koll.-Ztschr., Bd. 7, S. 91 (1910.)

misches von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ [1]) auf dem Wasserbad 72 Tage lang erwärmte.

Aus diesen Versuchen geht mit völliger Klarheit hervor, daß sogar beim Zugießen von Ammoniak zum Wasser der Übergang der flockig-gallertartigen Niederschläge des Aluminiumhydroxyds in eine mikrokristallinische Form sich langsamer vollzieht als derselbe Übergang des Bariumsulfat-Niederschlag.

§ 17. Gewinnung von Aluminiumhydroxyd in großen Kristallen.

Was die Gewinnung von großen Kristallen von Aluminiumhydroxyd und ähnlichen Stoffen aus der „Welt der Kolloide" anbetrifft, so entstehen solche Kristalle sowohl in der Natur wie auch in unseren Laboratorien unter Einhaltung derselben physikalisch-chemischen Bedingungen, welche ich ausführlich genug bei der Analyse der Entstehungsbedingungen der Bariumsulfat-Niederschläge beschrieben habe.

Ich will mich bei diesen physikalisch-chemischen Bedingungen nicht weiter aufhalten; ich will nur einige Versuche über die Ausscheidung der Aluminiumhydroxyd-Niederschläge aus wässerigen Ammoniaklösungen, in welchen das Aluminiumhydroxyd löslicher als in reinem Wasser ist, anführen.

De Schoulten hat noch im Jahre 1896 durch langsames Verdampfenlassen (15 Tage lang) einer schwachen Aluminiumhydroxydlösung in konzentriertem wässerigen Ammoniak schöne Kristalle von $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ erhalten, welche den Kristallen des Minerals Hydrargillit vollkommen ähnlich waren. Nach meinen Versuchen kann man durch langsames Verdampfen einer Aluminiumhydroxydlösung in 10%igem Ammoniak (12—24 Stunden) auf dem Wasserbade leicht und ziemlich schnell einen unzweifelhaft mikrokristallinischen Aluminium-hydroxyd-Niederschlag erhalten; der Gehalt an metallischem Al (nicht an Hydroxyd; denn alle Berechnungen wurden auf Al bezogen) im Liter einer solchen Lösung betrug annähernd 0,2 g. Derartige Lösungen lassen sich leicht durch Eingießen einer Aluminiumchloridlösung in eine konzentrierte Ammoniaklösung erhalten. Diese Methode ist auch für die analytische Chemie von einiger Bedeutung; denn sie erspart die lästigen Operationen des Filtrierens und Waschens der gallertartigen Niederschläge; in Rußland hat

---

[1]) Der Einfluß dieser Stoffe ist von Doelter nicht erklärt worden.

diese Methode nach der Veröffentlichung meiner Arbeiten auch wirklich Anwendung in der analytischen Praxis gefunden; sie wurde z. B. von den Bergingenieuren B. W. Malyschew und A. T. Sevier auf meinen Rat hin angewandt. Für analytische Zwecke braucht man bei den erwähnten Versuchen zur Herstellung von mikrokristallinischen Aluminiumniederschlägen das Ammoniak nicht langsamer als in 12 Stunden abzudampfen.

Ich werde Ihnen gleich Mikrophotographien eines Aluminiumhydroxydniederschlages, der nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellt wurde, zeigen. Dieser Niederschlag besteht aus Aggregaten von Nadeln; in jedem Aggregate strahlen die Nadeln aus einem Zentrum nach allen Richtungen aus, so daß sich eine nadelige Kugel gebildet hat. Diese nadeligen Kugeln füllen bei ca. 500facher Vergrößerung häufig fast das ganze Gesichtsfeld des Mikroskops aus.

In Abb. 51 sehen Sie diese Kugeln bei einer 60fachen Vergrößerung. Der größte Durchmesser solcher Sphären ist annähernd 12 mm, so muß also die wirkliche Länge des Durchmessers der Kugeln $^1/_5$ mm sein; aber $^1/_5$ mm kann man schon mit unbewaffnetem Auge erkennen.

In Abb. 52 können Sie bei 220facher Vergrößerung deutlich sehen, wie einzelne längere Nadeln aus den Sphären hervorragen.

Für Abb. 53 habe ich bei einer 660fachen Vergrößerung ein Bruchstück solch einer nadeligen Sphäre aus Aluminiumhydroxyd aufgenommen, um die deutlich radial-nadelförmige Struktur zu zeigen. Ich muß bemerken, daß solche radiale Zusammenwachsungen von Kristallen auch bei natürlichen Bildungen des Hydrargillits vorkommen.

§ 18. Vergleich der Struktur der Bariumsulfat-Niederschläge mit der Struktur der Aluminiumhydroxyd-Niederschläge, welche bei verschiedenen Konzentrationen der reagierenden Lösungen erhalten wurden.

Jetzt will ich Mikrophotographien von amorphen und kolloiden Aluminiumhydroxyd-Niederschlägen zeigen, wobei ich zum Vergleiche auf die entsprechenden Bariumsulfat - Niederschläge hinweisen werde.

Die Vergrößerung dieser Mikrophotographien ist entweder 2340fach oder 7500fach; dabei werde ich Ihnen die Niederschläge

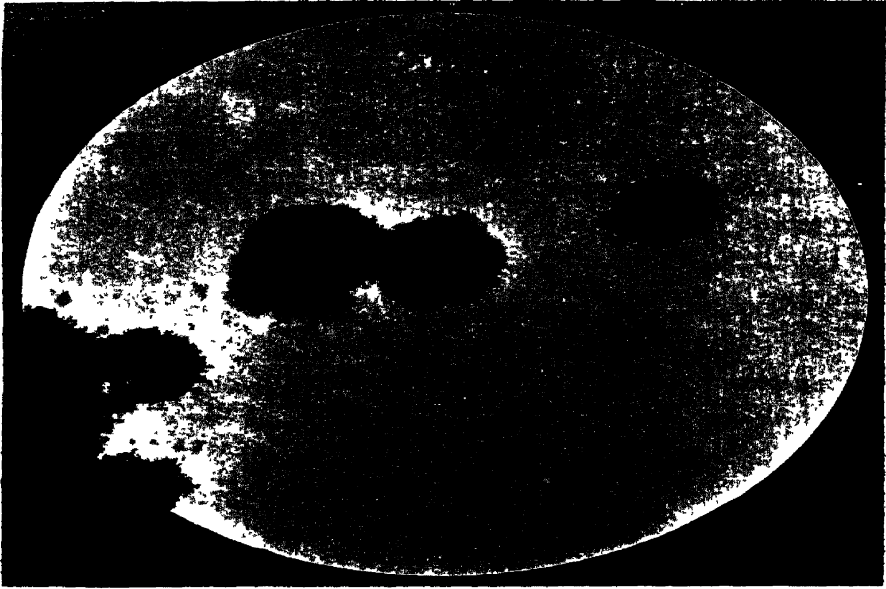



Abb. 51.

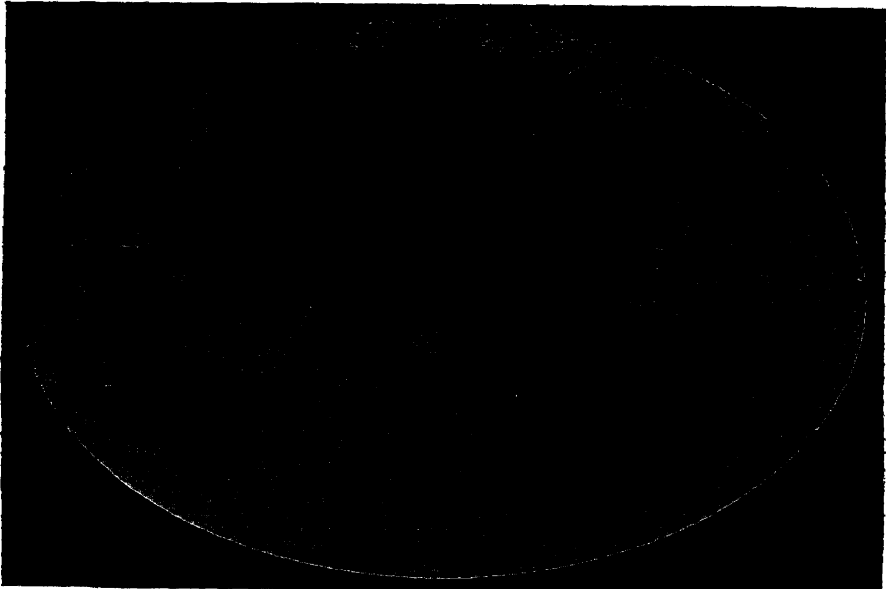



Abb. 52.

von Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd immer bei denselben Vergrößerungen zeigen; sonst würde man nicht imstande sein, die Strukturen miteinander zu vergleichen.

Ich zeige Ihnen zwei Mikrophotographien (Abb. 54 und Abb. 55) von Zellenhäutchen: die erste (Abb. 54) ist Bariumsulfat (Konzentration 7fach normal), die zweite (Abb. 55) ist Aluminiumhydroxyd (Konzentration 5fach normal), Vergrößerung der beiden Mikrophotographien 2340fach. Die Faltigkeit der Häutchen ist durch mechanische Deformationen hervorgerufen.

Noch zwei Mikrophotographien von Zellenhäutchen bei derselben Vergrößerung, die mit Rissen bedeckt sind; die erste (Abb. 56) ist Bariumsulfat (Konzentration 7fach normal), die zweite (Abb. 57) Aluminiumhydroxyd (Konzentration 4fach normal).

Die Abbildungen 58—61 geben noch weitere Aufnahmen von Zellhäutchen. Abb. 58 und 59 zeigen eine ganz sonderbare Faltigkeit; Abb. 58 und Abb. 60 stellen Bariumsulfat dar, Abb. 59 und 61 Aluminiumhydroxyd. Man kommt also anschaulich zur Überzeugung, daß die „Strukturen" der Zellhäutchen großzelliger Gallerten von Bariumsulfat und von Aluminiumhydroxyd wirklich einander sehr ähnlich sind, so daß man eigentlich sagen könnte, daß sie fast identisch sind.

Die Abb. 62—65 zeigen, daß die Veränderungen der Zellhäutchen, welche im Laufe der Zeit eintreten, und die bereits bei den Bariumsulfatniederschlägen besprochen wurden, auch in den Zellhäutchen der großzelligen Gallerten des Aluminiumhydroxyds vor sich gehen.

Auf den Tafeln entsprechen Abb. 62 und 64 Bariumsulfat, Abb. 63 und 65 Aluminiumhydroxyd; Vergrößerung 1500 fach.

Abb. 62 und 63 stellen eines der ersten Stadien der Entstehung der Risse an den Zellenhäutchen dar; Abb. 64 und 65 eines der letzten Stadien desselben Prozesses. Der einzige Unterschied (wenn man es überhaupt Unterschied nennen kann) ist der, daß sich die Risse an den Zellhäutchen des Aluminiumhydroxyds mehr nach geraden Linien gebildet haben, was sich durch die geringere Elastizität dieser Häutchen erklären läßt, wovon ich auch bereits gesprochen habe.

Abb. 66 und 67 stellen flockenartige Niederschläge von $BaSO_4$ und von Aluminiumhydroxyd dar, welche feinkörnige Struktur haben. Vergrößerung 1500fach; für das Bariumsulfat

Abb. 53.

Abb. 54.

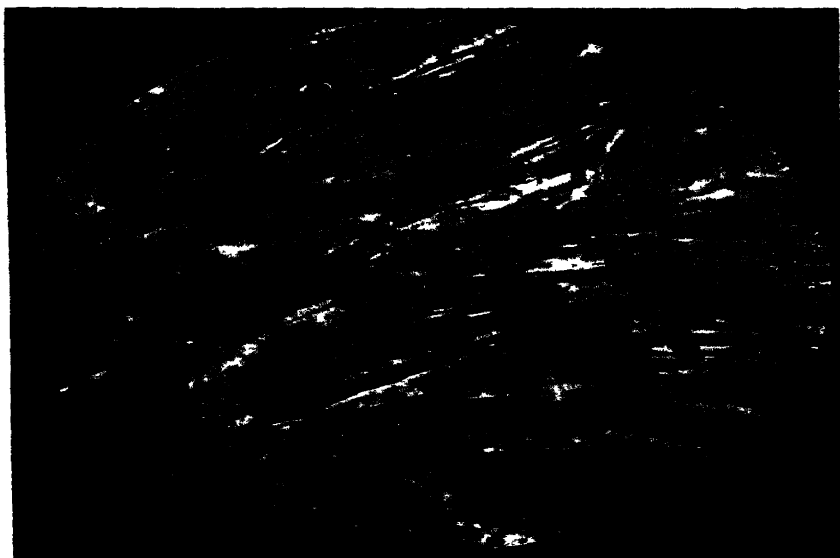



Abb. 55.

Abb. 56.

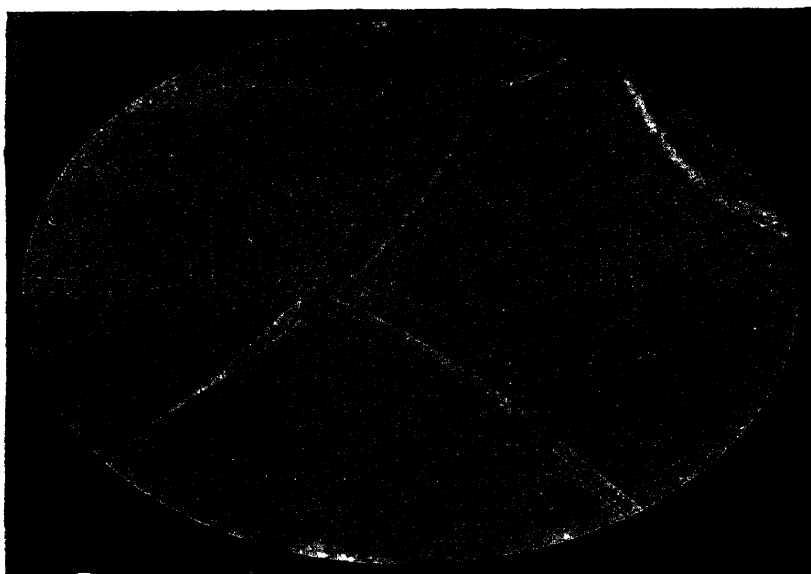



Abb. 57.

Abb. 58.

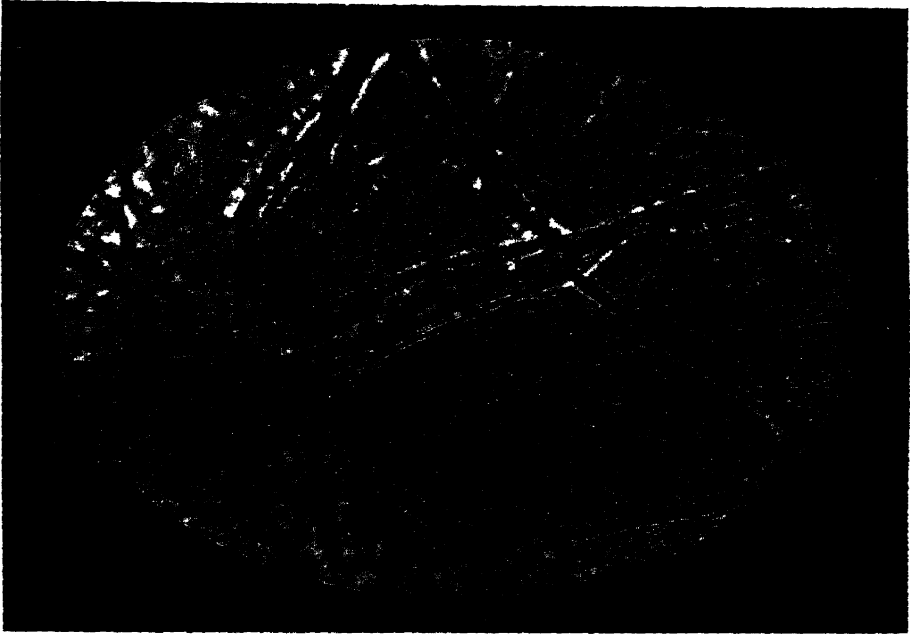



Abb. 59.

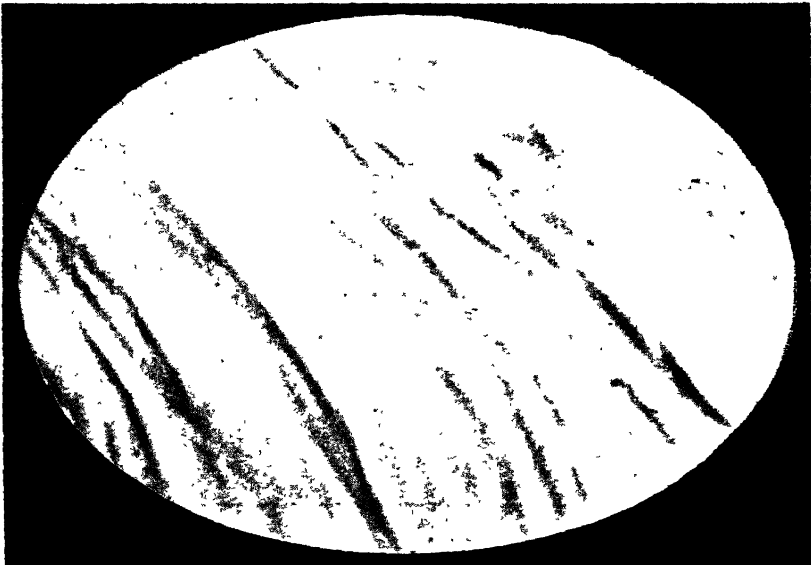



Abb. 60.

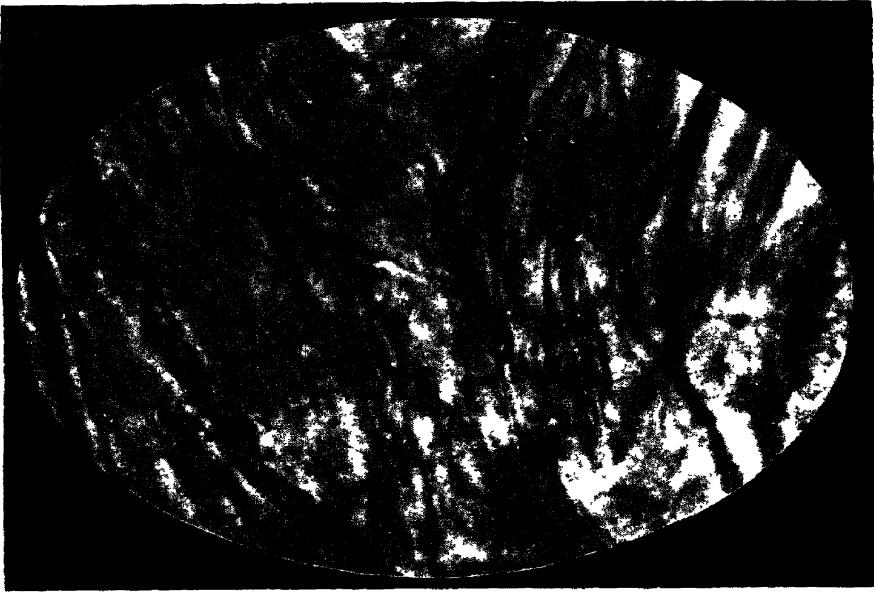



Abb. 61.

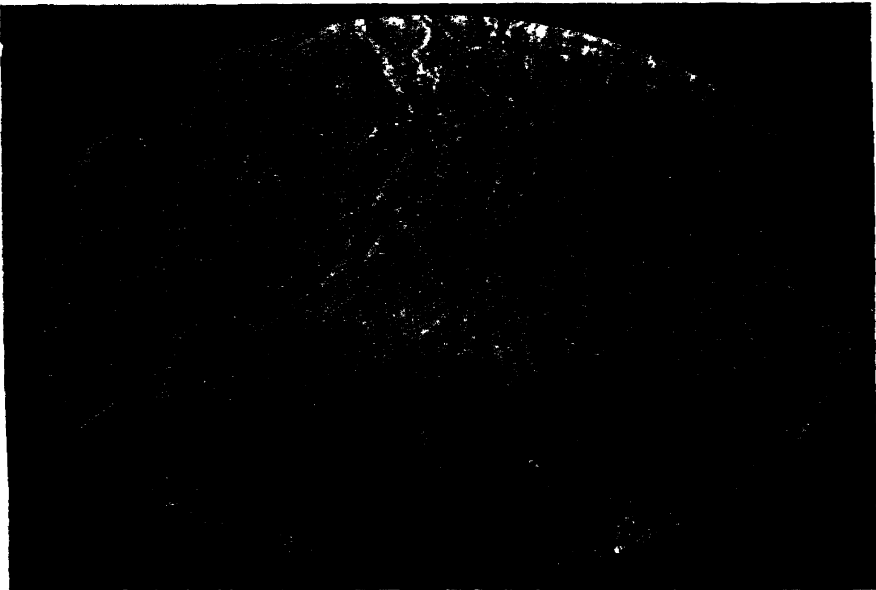



Abb. 62.

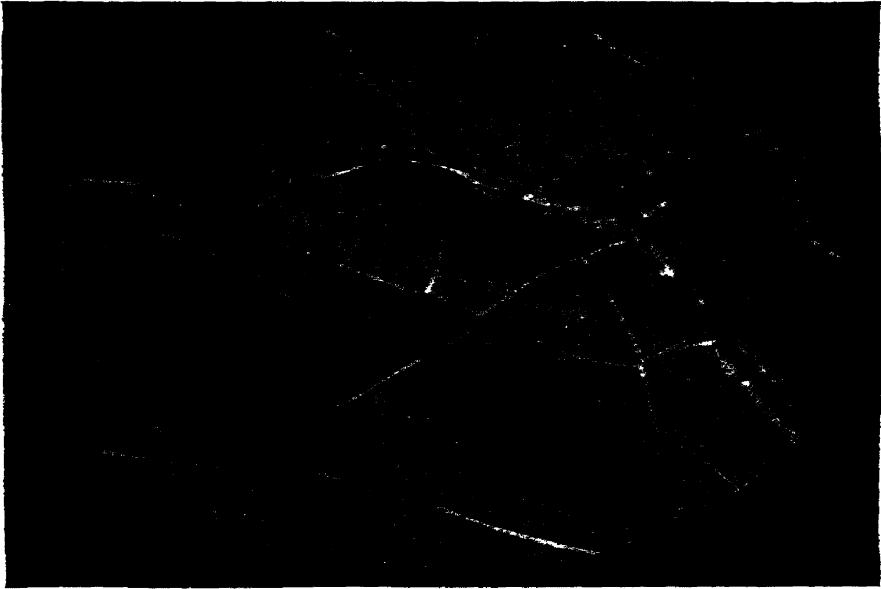



Abb. 63.

Abb. 64.

Abb. 65.

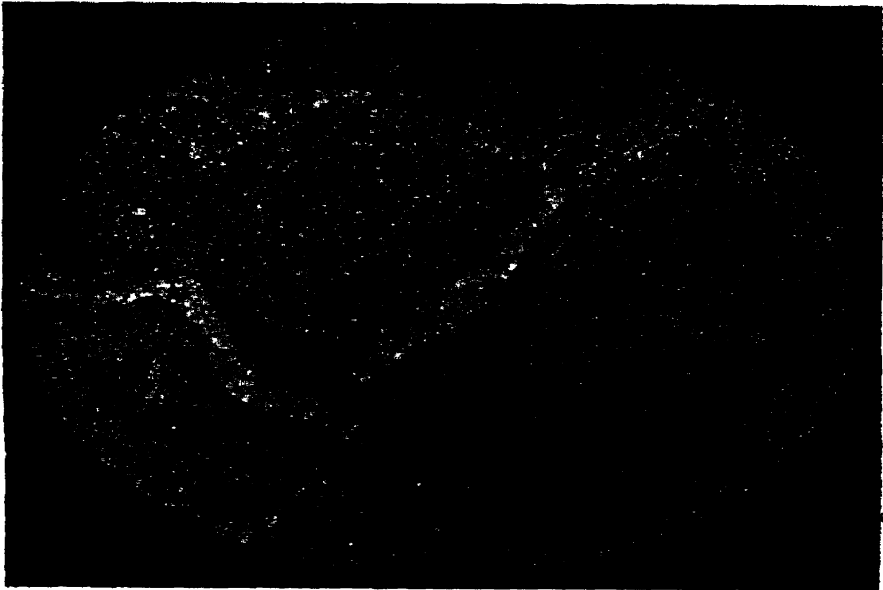



Abb. 66.

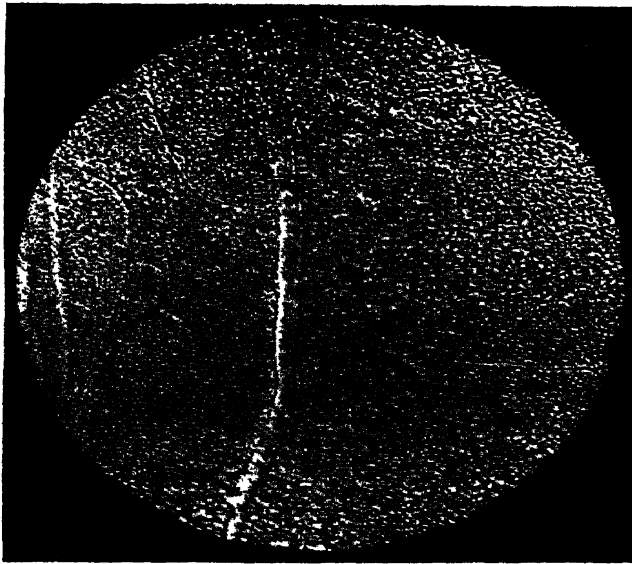



Abb. 67.

war die Konzentration 2fach normal, für das Aluminiumhydroxyd zwischen ½—⅓ der normalen. Der Aluminiumhydroxyd-Niederschlag (Abb. 67) hat eine etwas feinere Struktur als der Bariumsulfat-Niederschlag; deswegen mußte man seitliche Beleuchtung des Präparates anwenden, um die Struktur deutlicher sehen zu können. (Abb. 67.)

§ 19. Es gibt in der Natur keine Stoffe, welche „an und für sich" kolloid resp. kristalloid wären. Die „kolloiden" resp. die „kristalloiden" Eigenschaften der Stoffe werden durch die physikalisch-chemischen Lösungs- und Niederschlagsbedingungen verursacht.

Nach allem dem, was bis jetzt über die Veränderungen der Aluminiumhydroxyd-Niederschlagsformen und die Abhängigkeit dieser Veränderungen von den physikalisch-chemischen Bedingungen beim Niederschlagen dieses typischen Repräsentanten der „Welt der Kolloide" mitgeteilt wurde, ist ein hinreichendes, experimentelles Material gegeben, um zur Überzeugung zu kommen, daß es in der Natur keine Stoffe gibt, welche „an und für sich kolloid" oder „an und für sich kristalloid" sind; daß es in Wirklichkeit keine zwei Welten der „Kolloide" und der „Kristalloide" gibt, sondern daß

jeder beliebiger Stoff unter geeigneten physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagens[1]) solche Eigenschaften zu offenbaren vermag, welche früher den Stoffen aus der „Welt der Kolloide" oder der „Welt der Kristalloide" zugeschrieben wurden.

Man wird also wohl den Satz anerkennen, welchen ich 1906 und auch in späteren Jahren ausgeführt habe, daß alle Besonderheiten des kolloiden Zustandes in dem Maße hervortreten, wie der Stoff zerkleinert wird, und in dem Maße, wie die gegenseitigen, physikalisch-chemischen Verhältnisse zwischen dem Stoffe und dem flüssigen Medium, in welchem sich der Stoff befindet, geändert werden, und daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stoffes sich auch mit der Zerkleinerung dieses Stoffes ändern.

Auch im folgenden wird man den angeführten Satz an allen Tatsachen bestätigen können.

Es sei hinzugefügt, daß die Erscheinungen, welche bei der Darlegung der Versuche über die Niederschlagsbildung bei Aluminiumhydroxyd beschrieben wurden, sich qualitativ auch bei solchen Vertretern der „Welt der Kolloide" wie den Hydroxyden des Eisens, Siliziums usw. wiederholen; ich habe mich davon durch eigene Versuche überzeugt; das folgt auch aus den alten Angaben über die Synthese dieser Minerale.

20. Es ist immer möglich, einen „kristalloiden Stoff" in die „Welt der Kolloide" nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ überzuführen. Schwefelsaures Barium in alkohol-wässerigem Medium und Aluminiumhydroxyd in wässerigem Medium als Beispiele.

Es sollen jetzt die physikalisch-chemischen Bedingungen aufgestellt werden, unter welchen ein „kristalloider" Stoff nicht nur qualitativ, sondern nach Möglichkeit auch quantitativ sich mit dem „kolloiden" ausgleiche.

Ich nehme fürs erste wieder Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd und werde die „quantitativen" Unterschiede des Niederschlags bei den Erscheinungen dieser Stoffe betonen.

In erster Linie ist der Einfluß des Überschusses der Reaktionskomponenten auf den Niederschlagsvorgang zu untersuchen.

---

[1]) Und wie wir unten sehen werden, auch unter geeigneten physikalisch-chemischen Bedingungen des Lösens.

In den folgenden Tabellen werden die Daten über die Niederschlagsbildung von Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd in wässerigem Medium bei gleichen Konzentrationen der reagierenden Lösungen und bei demselben Überschusse der Reaktionskomponenten gegeben.

Aus der Tabelle, die sich auf die Bariumsulfatniederschläge bezieht, kann man sehen, daß der gleiche Überschuß beider Komponenten auf den Niederschlagsprozeß wie auch auf die Struktur des Niederschlages fast den gleichen Einfluß ausübt.

Verlauf des Niederschlagprozesses von Bariumsulfat aus wässerigen Lösungen bei einem Überschuß der Reaktionskomponenten.

Konzentration der reagierenden Lösungen N/40; Versuchstemperatur ca. 20° C. Durchmesser des Probierglases ca. 1,8 cm.

Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von $CoSO_4$ wurden 10 ccm einer wässerigen Losung von BaJ_2 gegossen.	Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von BaJ_2 wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von $CoSO_4$ gegossen.
Unmittelbar nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen treten Niederschlagsteilchen in der ganzen Masse der Flüssigkeit auf. Nach 15 Minuten: Abklärung auf ca. 4 mm von der freien Oberfläche der Flüssigkeit gerechnet; ca. 2 mm hohe Niederschlagsschicht auf dem Boden des Glases (vom niedrigsten Punkt des halbkugelförmigen Bodens gerechnet). Nach 1 Stunde[1]): ca. 4 mm hoher Niederschlag. Die Flüssigkeit hat sich ca. um die Hälfte der ganzen Flüssigkeitsäule im Probierglase abgeklärt. Die untere Hälfte der Flüssigkeit ist etwas trübe. Nach 4 Stunden[1]): Der Niederschlag hat sich am Boden abgesetzt und haftet teilweise an den Wänden des Probierglases; doch eine geringe	Unmittelbar nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen Niederschlagsteilchen in der ganzen Masse der Flüssigkeit Nach 15 Minuten: Abklärung auf ca. 4 mm von der freien Oberfläche der Flüssigkeit gerechnet; ca. 2 mm hohe Niederschlagsschicht auf dem Boden des Glases (vom niedrigsten Punkte des halbkugelförmigen Bodens des Glases gerechnet). Nach 1 Stunde: ca. 4 mm hoher Niederschlag. Die Flüssigkeit hat sich ca. um die Hälfte der ganzen Flüssigkeitssäule im Probierglase abgeklärt. Die untere Hälfte der Flüssigkeit ist etwas trübe. Nach 4 Stunden: Der Niederschlag hat sich am Boden abgesetzt; Anzahl der an den Wänden haftenden und in Suspension gebliebenen Teilchen des

[1]) Auf der vorliegenden Tabelle wurden ebenso wie auf den folgenden die Zeiträume, wenn nicht anders angegeben, stets von dem Momente des Zusammengießens der Lösungen an gerechnet.

Anzahl von Teilchen bleibt in der Flüssigkeit suspendiert.	Niederschlages ist geringer als bei dem Versuche mit überschüssigem $CoSO_4$.
Nach 8 Stunden 10 Minuten[1]): Der gesamte Niederschlag hat sich am Boden abgesetzt und haftet teilweise an den Wänden. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist klar.	Nach 8 Stunden 10 Minuten: Der gesamte Niederschlag hat sich am Boden niedergesetzt. Die Flüssigkeit ist klar. Anzahl der an den Wänden haftenden Niederschlagsteilchen ist geringer als bei dem Versuche mit überschüssigem $CoSO_4$.
Die mikroskopische Untersuchung zeigte nach 72 Stunden (Apochr. 4 mm, Kompens. Okul. 18; Vergr. 1125fach), daß der Niederschlag aus Nadeln und durchbrochenen Wachstumsfiguren besteht. Größte Dimensionen der größten Teilchen im Durchschnitt ca. 5 mm (bei 1125fach. Vergr.), doch viele Teilchen mit kleineren Dimensionen.	Die mikroskopische Untersuchung des Niederschlages nach 72 Stunden bei derselben Vergrößerung wie bei der Untersuchung des bei überschüssigem $CoSO_4$ erhaltenen $BaSO_4$-Niederschlages zeigte, daß die Struktur des Niederschlages und seine Korngrößen sich nicht wesentlich von denen des bei überschüssiger $CoSO_4$ erhaltenen Niederschlages unterscheiden.

Aus der Tabelle, die sich auf Aluminiumhydroxyd bezieht, tritt der Unterschied des Einflusses gleicher Überschüsse an Komponenten der Reaktion auf das Niederschlagen auffallend scharf hervor; bei dem auf der Tabelle angegebenen Überschusse von Aluminiumchlorid erhält man nämlich auch nach einigen Monaten kein vollkommenes Niederschlagen. Doch darf diese Eigenschaft, wie Sie gleich sehen werden, nicht als eine spezifische Eigenschaft des Aluminiumhydroxyds als eines typischen Vertreters der „Welt der Kolloide" betrachtet werden.

Verlauf des Niederschlagsprozesses von Aluminiumhydroxyd aus wässerigen Lösungen bei einem Überschusse der Reaktionskomponenten.

Konzentration der reagierenden Lösungen N/40; Temperatur während der Versuche ca. 20° C. Durchmesser des Probierglases ca. 1,5 cm.

Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von NH_4OH wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von $AlCl_3$ gegossen.	Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von $AlCl_3$ wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von NH_4OH gegossen.
Unmittelbar nach dem Zusammengießen entstand eine bläulich opaleszierende Flüssigkeit, und fast augen-	Eine vollkommen durchsichtige, kaum merklich opaleszierende Flüssigkeit.

[1]) Siehe Anmerkung auf Seite 91.

blicklich bildeten sich in der ganzen Masse der Flüssigkeit Teilchen eines durchsichtigen, bläulich opaleszierenden Niederschlages.

Diese Teilchen sammeln sich allmählich als große Flocken (Stückchen von Baumwolle ähnlich), welche sich allmählich am Boden niedersetzen.

Nach 25 Minuten: ca. 4 cm hohe Niederschlagsschicht in dem unteren Teile des Glases. Der Niederschlag ist flockig-gallertartig und gut durchscheinend.

Nach 2 Stunden 15 Minuten: Die Niederschlagsschicht hat sich bis auf 2 cm verdichtet.

Nach 24 Stunden: Die Niederschlagsschicht ist etwas kleiner als 2 cm.

Nach 48 Stunden: Der Niederschlag hat sich bis auf 1,5 cm verdichtet, opalesziert stärker und wird immer weißer.

Nach 8 Monaten: Die Niederschlagsschicht ist ca. 1,5 cm hoch; erscheint im durchfallenden Lichte gelblich, im reflektierten Lichte bläulich-weiß.

Konsistenz des Niederschlages flockig-gallertartig.

Bemerkung: Während der folgenden 8 Monate wird der Niederschlag, indem er sich verdichtet, immer weißer im reflektierten Licht. (Am schnellsten geschieht die Verdichtung in den ersten 48 Stunden.)

Nach 2 Monaten: keine merklichen Veränderungen.

Nach 8 Monaten: Minimaler Niederschlag am Boden, welcher beim Schütteln die Wände des Glases hinaufkriecht. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag ist durchsichtig und dem Äußeren nach ohne merkliche Veränderungen.

Mikroskopische Untersuchung des Niederschlages. Bei 2250facher Vergrößerung (Apochr. 2 mm, Komp. Okul. 18) erscheinen die größeren Körner des Niederschlages in der Form von Blättchen, deren Länge ca. 1 cm, und deren Breite 4 mm ist. Es kommen auch Flocken vor, die aus ähnlichen, aber kleineren Körnern bestehen.

Das Zusammengießen wurde umgekehrt ausgeführt; 10 NH_4OH ← 15 $AlCl_3$.

Gleich dem vorgehenden Versuche ist die Flüssigkeit schließlich so klar geworden, daß es bei der Flüssigkeitsschicht, welche der Weite des Probierglases gleicht, schwer ist, die Anwesenheit von Opaleszenz festzustellen. Doch in dem ersten Momente während des Eingießens der $AlCl_3$-Losung in Ammoniak kann man eine ganz deutliche Opaleszenz bemerken, welche gegen Ende des Eingießens der $AlCl_3$-Lösung infolge der Dispergation der zuerst entstandenen größeren Teilchen (feinsten Flocken) immer schwächer wird. Nach 120 Stunden ist die Opaleszenz kaum merkbar.

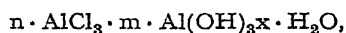
Nach 2 Monaten: Am Boden findet man Staubteilchen und einige Flocken eines fadenartigen Niederschlages (in sehr geringer Anzahl).

Nach 8 Monaten: Minimaler Niederschlag von derselben Struktur wie im vorhergehenden Versuche.

Die Flüssigkeit über dem Nieder-

schlage ist durchsichtig und dem Äußeren nach ohne merkliche Veränderung.

Bemerkung: Es wurde so wenig von dem körnigen, blattartigen Niederschlage erhalten, daß es unmöglich war festzustellen, ob er eine komplexe Verbindung vom Typus

$$n \cdot AlCl_3 \cdot m \cdot Al(OH)_3 x \cdot H_2O,$$

oder irgendein Hydroxyd von Al ist.

Die Versuche über den Einfluß der Löslichkeit eines Stoffes in einer Flüssigkeit, aus welcher er ausgeschieden wird, auf den Niederschlagsvorgang wurden bereits mitgeteilt. Wie groß ist nun die Löslichkeit der Stoffe, die zu der „Welt der Kolloide" und zwar der temperatur-irreversiblen Unterart gehören, d. h. die Löslichkeit solcher Stoffe wie die Hydroxyde von Aluminium, Eisen und Silizium? Man sagt gewöhnlich, daß diese Stoffe „praktisch" in Wasser unlöslich sind; es wird aber auch von dem Bariumsulfat öfters gesagt, daß es in Wasser „praktisch" unlöslich ist.

Die Löslichkeit des Bariumsulfats ist bei Zimmertemperatur in Gramm-Äquivalenten pro Liter ausgedrückt:

$$5{,}10^{-6} \text{ Gr.-Äquiv.}; \ 0{,}000005 \text{ Gr.-Äquiv.} \left(\frac{BaSO_4}{2}\right).$$

Für das Eisenhydroxyd ist die Löslichkeit annähernd[1]).

$$4{,}10^{-12} \text{ Gr.-Äquiv.}; \ 0{,}000000000004 \text{ Gr.-Äquiv.} \left(\frac{Fe(OH)_3}{3}\right).$$

Aus den angeführten Daten ist es klar, daß die „praktischen" Unlöslichkeiten sich voneinander sehr wesentlich unterscheiden können. Im vorliegenden Falle ist z. B. die Löslichkeit des Barium-

[1]) Diese Abgabe ist eine Abrundung einer Zahl, die in der vortrefflichen Monographie von Prof. Dr. Erich Müller „Das Eisen und seine Verbindungen", Dresden, Verlag Th. Steinkopff, welche ich zufällig in Japan fand, angeführt wird.

Diese Löslichkeit wurde annähernd nach G. Bodländer berechnet.

Selbstredend ist diese Berechnung nicht als ganz genau zu betrachten.

Für meine Zwecke ist aber eine allzugroße Genauigkeit nicht erforderlich; denn es gilt für mich viel mehr die Tatsache festzustellen, daß die Hydroxyde des Aluminiums, des Eisens usw., ganz außerordentlich weniger löslich sind als das Bariumsulfat.

sulfats 10 mal größer als die Löslichkeit des Eisenhydroxyds, also um das Millionfache.

Wenn sich die sog. „kolloiden“ Eigenschaften bei einem beliebigen Stoffe, welcher sich bei den entsprechenden physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen befindet, zeigen, so werden sie auch beim Bariumsulfat hervortreten, wenn es sich bei denselben Niederschlagsbedingungen, welche für Aluminiumhydroxyd in Wasser gelten, befindet. Darum habe ich nach solch einem flüssigen Medium gesucht, welches $BaSO_4$ um das Mehrfache weniger als Wasser löst. Unter vielen anderen Medien entspricht den aufgestellten Bedingungen auch eine Mischung von Äthylalkohol und Wasser.

Führt man die gleichen Versuche mit $BaSO_4$, wie sie die folgende Tabelle in Wasser zeigt, mit $^1/_{40}$ n-Lösungen in Alkoholwassergemischen von 47,5% Alkohol aus, so beobachtet man die in der Tabelle wiedergegebenen Niederschlagsvorgänge:

Verlauf der Niederschlagsbildung von Bariumsulfat aus alkohol-wässerigen Lösungen bei einem Überschusse der Reaktionskomponenten.

Konzentration der reagierenden Lösungen N/40; Temperatur während der Versuche ca. 20° C. Durchmesser des Probierglases ca. 1,8 cm.

suche ca. 20° C. Durchmesser des Probierglases ca. 1,8 cm.

Zu 15 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung (ca. 47,5% Alkohol) von $CoSO_4$ wurden 10 ccm einer alkohol-wässerigen Losung von BaJ_2 (ca. 47,5% Alkohol[1]) gegossen.	Zu 15 ccm einer alkohol-wässerigen Losung (ca. 47,5% Alkohol) von BaJ_2 wurden 10 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung von $CoSO_4$ (ca. 47,5% Alkohol) gegossen.
Unmittelbar nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen erhält man eine deutlich schleimige, opaleszierende Flüssigkeit, und es entstehen auf einmal in der ganzen Flüssigkeit kleinste Teilchen eines gallertartigen Niederschlages (mittels Vergrößerungsglas mit 10facher Vergrößerung deutlich sichtbar). Nach 5 Minuten: Der Niederschlag hat sich im Inneren der Flüssigkeit	Es entstand eine zart-bläulich opaleszierende, durchsichtige, durch Kobaltrhodanat rosa gefärbte Flüssigkeit. Die Flüssigkeit ist so klar, daß man durch das mit der Flüssigkeit gefül.te Probierglas den Faden einer Glühlampe deutlich sehen kann, wobei der Faden bei dieser Betrachtung sehr wenig an Intensität des Lichtes verliert. Nach 3 Monaten: Schwach opa-

[1]) Die Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt: zu 50 ccm einer n/20 wässerigen Lösung wurde so viel 95proz. Alkohol gegossen, bis das Volum 100 ccm erreichte; auf diese Weise war der Gehalt an Alkohol annähernd 48%.

in mit unbewaffnetem Auge deutlich sichtbare, größere Flocken, welche sich schnell absetzen, gesammelt; einzelne Flocken sind bereits zu Boden gesunken.

Nach 10 Minuten: ca. 1,5 cm hohe Schicht (von dem niedrigsten Punkte des halbkugelförmigen Bodens des Probierglases gerechnet) eines gallertartig-flockigen Niederschlages, welcher im durchfallenden Lichte rötlich (oder bräunlich-rötlich), im reflektierten Lichte weiß erscheint und eine grünlich-bläuliche Opaleszenz hat.

Nach 2 Stunden: Der Niederschlag hat sich bis auf $^3/_4$ cm verdichtet. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist noch etwas trübe (opalesziert).

Nach 4 Stunden: Fast gar keine Opaleszenz, aber eine kleine Menge Teilchen in der Flüssigkeit suspendiert.

Nach 24 Stunden: Praktisch ist die Flüssigkeit klar, und alles hat sich abgesetzt.

Bemerkung. Wenn man dieselbe Reaktion in alkohol-wässerigem Medium, aber mit größerem Gehalt an Alkohol (72%) durchführt, so erhält man mehr lockere und voluminöse gallertige Niederschläge von $BaSO_4$.

leszierende Flüssigkeit. Kein Niederschlag, weder am Boden noch an den Wänden.

Zu 15 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung (ca. 72% Alkohol) von $Ba(CNS)_2$ wurden 10 ccm einer alkohol-wässerigen (ca. 72% Alkohol) Lösung von $MnSO_4$ gegossen.

Konzentration der reagierenden Lösungen[1]) N/40.

Durchmesser des Probierglases ca. 1,8 mm.

Unmittelbar nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen erhält man eine vollkommen durchsichtige Flüssigkeit mit einer kaum merklichen Opaleszenz (bei einer Flüssigkeitsschicht von ca. 1,8 cm).

Nach 96 Stunden: Keine Veränderungen. Wenn die Opaleszenz auch etwas zugenommen hat, so ist es nur sehr wenig.

Nach 4 Monaten: Die Flüssigkeit zeigt schwache Opaleszenz und ist ganz klar. Keine Spur von Niederschlagsbildung.

Aus dieser Tabelle geht mit vollständiger Klarheit hervor, daß das Bariumsulfat in einem alkohol-wässerigen Lösungsmittel zu einem ebenso typischen Vertreter der „Welt der Kolloide“ wie das Aluminiumhydroxyd in wässeriger Lösung wurde. Die Rolle des NH_4OH wird beim Bariumsulfat durch das Kobaltsulfat $CoSO_4$ (oder $MnSO_4$), und die Rolle Aluminiumchlorids durch das Bariumjodid (oder $Ba(CNS)_2$) erfüllt.

Wenn ich (s. Tabelle) z. B. zu einem unter Überschuß von Ammoniak frisch angefertigten Aluminiumhydroxyd-Niederschlag 10 ccm einer $^1/_{40}$ normalen Aluminiumchloridlösung und zu einem

[1]) Die Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt: zu 10 ccm einer wässerigen Lösung von n/10-Konzentration wurden 30 ccm C_2H_5OH (95%) gegossen.

unter Überschuß von $MnSO_4$ erhaltenen $BaSO_4$-Niederschlage 10 ccm (bzw. 4 ccm) einer $^1/_{40}$ normalen (N/40) alkohol-wässerigen Bariumjodidlösung gieße, so werden sich in beiden Fällen die gallertartig-flockigen Niederschläge in kolloide Lösungen von Aluminiumhydroxyd, resp. von Bariumsulfat, dispergieren.

Dispergation der Niederschläge

von Aluminiumhydroxyd und Bariumsulfat durch einen Überschuß einer der Reaktionskomponenten.

Ausführung des Versuches: Es wurde folgende Darstellung von Hydroxyd in N/40 wässerigen Lösungen ausgeführt: 10 ccm einer Lösung von $AlCl_3$ $\rightarrow$ 15 ccm einer Lösung von NH_4OH.

Wenn sich nach ca. 30 Minuten der Niederschlag am Boden angesammelt hat, wurde die Mutterlauge nach Möglichkeit abgegossen; zu dem Niederschlage mit der übriggebliebenen Mutterlauge (das Volumen des Niederschlages mit der übrigen Mutterlauge war ca. 5 ccm) wurden 10 ccm einer N/40 wässerigen $AlCl_3$-Lösung zugefügt.

Nach dem Schütteln hat sich der gesamte Niederschlag in eine deutlich opaleszierende Flüssigkeit dispergiert.

Nach 48 Stunden: Die Opaleszenz der Flüssigkeit hat sich bedeutend vermindert. Sehr feine Opaleszenz.

Nach 288 Stunden: Die Flüssigkeit hat eine kaum merkbare Opaleszenz.

Zu 10 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung (47,5% Alkohol) von $MnSO_4$ wurden 7 ccm einer alkohol-wässerigen (47,5% Alkohol) Lösung von $Ba(CNS)_2$ gegossen.

Sobald sich der $BaSO_4$-Niederschlag unten im Probierglase gesammelt hat, wurden in das Probierglas 4 ccm einer alkohol-wässerigen Lösung von $Ba(CNS)_2$ gegossen.

Nach dem Schütteln hat sich der gesamte Niederschlag in eine opaleszierende Flüssigkeit dispergiert.

Nach 264 Stunden: Keine besonderen Veränderungen. Die Flüssigkeit hat eine bläulich-weiße Opaleszenz.

Bemerkung. Der $BaSO_4$-Niederschlag kann für die Dispergation aus den beliebigen Sulfaten ($MnSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, K_2SO_4, $MgSO_4$ usw.) hergestellt und durch die beliebigen Bariumverbindungen ($Ba(OH)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2, $Ba(C_2H_2O_3)_2$ dispergiert werden. Je nach der Natur des Salzes gibt bei gleichen anderen Bedingungen die Dispergation Flüssigkeiten mit Opaleszenzen von verschiedenen Intensitäten.

Damit hört aber die Ähnlichkeit nicht auf: wie sich einerseits das Aluminiumhydroxyd merkbar in einer wässerigen Ammoniak-

lösung von genügender Konzentration löst, so wird andererseits auch die Bariumsulfat-Löslichkeit in einem alkohol-wässerigen Medium von genügender Konzentration durch $CoSO_4$, $MnSO_4$ usw. befördert. Wie das Aluminiumhydroxyd bei einer geeigneten Konzentration unter Überschuß von Ammoniak eine kolloide Lösung gibt, so verhält sich auch das Bariumsulfat im alkohol-wässerigen Medium unter Überschuß von Kobaltsulfat auf ähnliche Weise. Meine weiteren Versuche, deren Resultate in Form einer Tabelle beigefügt sind, dürften Ihnen diese Tatsache beweisen (vergl. die folgende Tabelle).

Bildung von kolloider Bariumsulfatlösung bei einem größeren Überschusse an schwefelsaurem Salz und kolloider Aluminiumhydroxyd-Lösung bei einem größeren Überschusse von Ammoniak.

Ausführung des Versuches: Es wurde die Reaktion $15 CoSO_4 \leftarrow 10 BaJ_2$ in 47,5 %igem Alkohol in N/40-Lösungen ausgeführt. Wenn die Flüssigkeit nach 36 Stunden über dem Niederschlage ganz klar geworden war, wurde durch ein dichtes, doppeltes Filter abfiltriert und zu 5 ccm des vollkommen wasserklaren Filtrates 20 ccm H_2O zugefügt.

1 Stunde 45 Minuten nach dem Verdünnen des Filtrates mit Wasser fing die Flüssigkeit zu opaleszieren an (sehr feine Opaleszenz).

Nach 24 Stunden: Klare, opaleszierende Flüssigkeit.

Nach 48 Stunden: Klare, opaleszierende Flüssigkeit, jedoch ist die Opaleszenz stärker geworden. Kein Niedersetzen von suspendierten Teilchen zu bemerken. Keine Spur von Niederschlag..

Nach 264 Stunden: Klare, deutlich opaleszierende Flüssigkeit.

Nach 432 Stunden: Ein minimaler Niederschlagsanflug am Boden; über dem Niederschlage deutlich opales-

Ausführung des Versuches: Zu 15 ccm einer N/4 (ein viertel normal) wässerigen Ammoniaklösung wurden 10 ccm einer N/40 (ein vierzigstel normal) wässerigen $AlCl_3$-Lösung gegossen. Das Probierglas wurde sorgfältig zugestopft und der Kork mit einer dichten Schicht von Paraffin zugegossen.

Eine etwas opaleszierende Flüssigkeit.

Nach 1 Stunde: Die Opaleszenz ist etwas schwächer als bei dem Zusammengießen der Lösungen.

Nach 72 Stunden: Keine merklichen Veränderungen.

Nach 168 Stunden: Sehr kleiner Niederschlag am Boden, welcher aus Stäubchen, an denen Niederschlagsteilchen haften, und aus einigen kleinen Flocken besteht. Der größte Teil des Aluminiumhydroxyds befindet sich in der Flüssigkeit.

Nach 2 Monaten: Ein kleiner Niederschlag am Boden, ganz weiß und nicht durchsichtig.

Nach 8 Monaten: Ein weißer, nicht durchsichtiger, deutlich-körniger Niederschlag; dieser Niederschlag be-

zierende Flüssigkeit; beim Schütteln der Flüssigkeit (Beobachtung durch eine Lupe mit 10facher Vergrößerung) kann man die größten der suspendierten Teilchen bemerken.

Bemerkung: Das weitere Absetzen der suspendierten Teilchen dauert sehr lange (noch mehrere Tage).

steht (2250fache Vergrößerung; Apochrom. 2 mm; Komp. Okul. 18) aus Nadeln und Bündeln von Nadeln, von denen die größten bei dieser Vergrößerung 1,5 cm lang sind; es kommen im Niederschlage auch kleinere Nadeln und Anhäufungen davon vor. Die Kristallinität des Niederschlages ist zweifellos.

Bemerkung: Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Niederschlagen teilweise durch Verdampfung des Ammoniaks durch den Kork trotz sorgfältigen Verschlusses hervorgerufen war.

Es versteht sich von selbst, daß bei Bildung von Aluminiumhydroxyd in stärkerem Ammoniak oder auch noch bei Abdampfen des Ammoniaks das Aluminumhydroxyd sich in derselben Form wie das Bariumsulfat niederschlägt (siehe folgende Tabelle).

Niederschlagsbildung des Aluminiumhydroxyds infolge Verdampfung von Ammoniak.

Zu 15 ccm einer konzentrierten Ammoniaklösung (spez. Gew. ca. 0,906) wurden 10 ccm einer N/40 wässerigen Lösung von $AlCl_3$ gegossen.

Unmittelbar nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen entsteht eine vollkommen klare Lösung mit deutlicher, wenn auch schwacher Opaleszenz.

Nach 15 Minuten: Eine bläulich-weiße Opaleszenz ist zu bemerken.

Nach 48 Stunden: Wenn sich die Opaleszenz überhaupt verändert hat, so ist es in der Richtung ihrer Verminderung.

Nach 1 Monat und 20 Tagen: Keine merklichen Veränderungen.

Bei weiterem Aufbewahren der Lösung verflüchtet sich das NH_3 allmählich durch den Kork, und nach ungefähr 8 Monaten vom Momente des Zusammengießens der Lösungen an riecht die Flüssigkeit nur schwach nach Ammoniak, und praktisch hat sich das gesamte Hydroxyd am Boden (mehr als an den Wänden) in der Form eines deutlich-körnigen, (auch für das unbewaffnete Auge) kristallinischen Niederschlages abgesetzt. Die Körner des Niederschlages und der Aggregate sind so fest an die Wände und an den Boden des Probierglases angewachsen, daß sie nicht mit Wasser aufgenommen werden können.

Bemerkung: Man kann natürlich ein Niederschlagen von Aluminiumhydroxyd auch durch Verdünnen einer Hydroxydlösung in starkem Ammoniak mit Wasser erreichen; wenn man auf einmal ein genügendes Quantum Wasser zugießt, so fällt das Hydroxyd in gallertartigen Niederschlagformen aus.

Im zweiten Vortrage werden ausführlich die Grundprinzipien der Gewinnung von kolloiden Lösungen eines beliebigen Stoffes,

unter anderem auch von hochkonzentrierten kolloiden Lösungen besprochen.

Im vorliegenden Vortrage wird die Frage nach der Erzeugung stabiler kolloider Lösungen nur in dem Umfange berührt, um Ihnen an dem Beispiele eines „Kristalloids", des $BaSO_4$, zu zeigen, daß dieses „Kristalloid" unter entsprechenden physikalisch-chemischen Bedingungen die gesamten Eigenschaften eines typischen „Kolloids" annimmt.

Es muß ferner hinzugefügt werden, daß, wie die wässerigen Aluminiumchloridlösungen bei einer progressiven Änderung der Konzentration unbegrenzte Quantitäten von Aluminiumhydroxyd in den Zustand einer stabilen kolloiden Lösung zu dispergieren nicht imstande sind, auch die alkohol-wässerigen Bariumjodidlösungen unter denselben Bedingungen keine unbegrenzten Mengen von Bariumsulfat-Niederschlag dispergieren können[1]).

Daß das Obengesagte auch tatsächlich für das Bariumsulfat gilt, kann man leicht aus der folgenden Tabelle sehen. Den Daten dieser Tabelle kann man entnehmen, daß es ein deutliches Dispergationsmaximum gibt. Bereits aus den Versuchen mit Bariumsulfatniederschlägen in Wasser geht hervor, daß diese Niederschläge im Laufe der Zeit ihre Struktur verändern. So ändert sich unter Wasser im Laufe der Zeit auch die Struktur der Aluminiumhydroxyd-Niederschläge und zwar besonders schnell, wenn ein Überschuß an Ammoniak im Wasser vorhanden ist. Dasselbe geschieht mit den $BaSO_4$-Niederschlägen in alkoholwässerigem Medium.

Einfluß der Steigerung der Konzentration der BaJ_2-Lösung auf den Dispergationsprozeß eines $BaSO_4$-Niederschlages in alkohol-wässerigem Medium (47,5% Äthylalkohol).

Ausführung der Versuche: Zu 11 cm einer N/40 $CoSO_4$-Lösung in 47,5% Alkohol wurden 10 ccm einer BaJ_2-Lösung in demselben Medium und von derselben Konzentration gegossen. Die Mutterlauge wurde nach Möglichkeit von dem entstandenen, flockig-gallertartigen $BaSO_4$-Niederschlag abgegossen. Zu den erhaltenen, immer auf dieselbe Weise dargestellten, frischen $BaSO_4$-Niederschlägen (das Volum des Niederschlages nebst übriggebliebener Mutterlauge war ca. 2,5 ccm) wurden jedesmal 10 ccm einer alkoholwässerigen (47,5%) BaJ_2-Lösung von progressiv sinkender Konzentration; 2 N, N, N/4, N/12, N/24, N/40,

[1]) Über die Darstellung von sehr hoch konzentrierten, kolloiden Lösungen von $BaSO_4$ und von anderen Kristalloiden wird speziell im zweiten Vortrage die Rede sein.

N/80, N/200 und N/400 gegossen. Die durch kurzes Schütteln erhaltenen Systeme (sie werden entsprechend durch D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, D_7, D_8 und D_9 bezeichnet) wurden einer vergleichenden Untersuchung unterworfen.

D_1 — Der Niederschlag hat sich in eine trübe, durchscheinende Flüssigkeit dispergiert; bei leichtem Schütteln kann man die Schlieren[1]) des Niederschlages im Inneren der Flüssigkeit deutlich sehen. Nach 28 Minuten ist der Niederschlag teilweise schon am Boden abgesetzt, teilweise noch in der Flüssigkeit suspendiert. Nach 42 Minuten ist fast der gesamte Niederschlag schon am Boden in einer ca. 1 cm hohen Schicht (die Versuche wurden in ca. 1,8 cm weiten Probiergläsern ausgeführt); einzelne Flocken bleiben immer noch in der Flüssigkeit suspendiert. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit über dem Niederschlage vollständig abgeklärt.

D_2 — Der Niederschlag hat sich in eine trübe, durchscheinende Flüssigkeit mit deutlichen Niederschlagsschlieren dispergiert. Nach 25 Minuten kleine Flocken in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Nach 40 Minuten hat sich eine 8 mm hohe Niederschlagsschicht gebildet; die übrigen Flocken bleiben immer noch suspendiert. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit über dem Niederschlage vollständig abgeklärt.

D_3 — Der Niederschlag hat sich in eine Flüssigkeit, welche durchsichtiger als D_2 ist, dispergiert. Nach 18 Minuten deutliche Niederschlagsschlieren in der Flüssigkeit, jedoch haben sich keine Flocken wie bei D_2 gebildet. Nach 33 Minuten eine trübe, etwas durchscheinende Flüssigkeit mit Niederschlagsschlieren beim Schütteln. Nach 3 Stunden 30 Minuten ein Anflug von Niederschlag am Boden; über dem Niederschlage eine trübe Flüssigkeit mit suspendierten Teilchen. Nach 24 Stunden: der Anflug des Niederschlages am Boden hat sich vergrößert; über dem Niederschlage eine etwas trübe Flüssigkeit mit Schlieren. Nach 72 Stunden: die Flüssigkeit ist weniger trübe, der Niederschlag hat zugenommen. Nach 10 Tagen ist der Niederschlag am Boden (feinkörnige Flocken), die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist noch etwas trübe.

D_4 — Der Niederschlag hat bei der Dispergation eine kolloide Lösung mit starker, bläulich-weißer Opaleszenz gegeben; im durchfallenden Lichte erscheint die Lösung gelblich. Nach 3 Tagen: feiner, unterbrochener Anflug eines Niederschlages, welcher bei der mikroskopischen Untersuchung (Apochr. 16 mm, Okul. 18) aus mit Niederschlag umhüllten Stäubchen und aus größeren Teilchen bestand; über dem Niederschlage eine schön opaleszierende und gut durchscheinende, kolloide Lösung. Nach 10 Tagen keine besonderen Veränderungen.

Der Niederschlag hat bei der Dispergation eine kolloide Lösung, die noch feiner opaleszierte und noch durchsichtiger war als D_4, gegeben. Nach

---

[1]) Wenn man eine Flüssigkeit mit feinen, suspendierten Teilchen schüttelt, welche wegen ihrer minimalen Größe mit unbewaffnetem Auge nicht erkennbar, aber durch eine Lupe von 10facher Vergrößerung deutlich sichtbar sind, so merkt man eine eigentümliche Bewegungerscheinung der aufgewirbelten trüben Schichten der Flüssigkeit; die Erscheinung kann man kurz als „Niederschlagsschlieren" bezeichnen.

D_5 3 Tagen ein Niederschlagsanflug, jedoch kleiner als bei D_4 (die mikroskopische Untersuchung zeigte dasselbe wie bei D_4); die kolloide Lösung über dem Niederschlage ist weniger opaleszierend und auch durchsichtiger als bei D_4. Nach 10 Tagen keine besonderen Veränderungen.

D_6 Der Niederschlag hat bei der Dispergation eine kolloide Lösung, die etwas stärker als D_5 opaleszierte, gegeben. Nach 3 Tagen: Niederschlagsanflug etwas größer als bei D_5 (die mikroskopische Untersuchung zeigte dasselbe wie bei D_5 und D_4); die kolloide Lösung über dem Niederschlage opalesziert stärker als D_5. Nach 10 Tagen keine besonderen Veränderungen.

D_7 Der Niederschlag hat bei der Dispergation eine kolloide Lösung, die der Lösung D_6 fast gleich war, gegeben. Nach 3 Tagen fast dasselbe wie bei D_6, jedoch opaleszierte die Lösung etwas stärker als D_6. Nach 10 Tagen keine besonderen Veränderungen.

D_8 Der Niederschlag hat bei der Dispergation eine kolloide Lösung gegeben, die etwas stärker als D_7 opaleszierte. Nach 3 Tagen: Niederschlagsanflug ähnlich wie bei D_7. Die kolloide Lösung über dem Niederschlag opalesziert stärker als bei D_7. Nach 10 Tagen keine besonderen Veränderungen.

D_9 Der Niederschlag hat sich in eine Flüssigkeit, welche stark opaleszierte (weiße Opaleszenz) und deutliche Niederschlagsschlieren zeigte, dispergiert; selbstverständlich war die Flüssigkeit trüber als D_8, D_7 und D_6 und erst recht unvergleichlich trüber als D_5 und D_4; sie war annähernd ebenso trübe wie D_3. Nach 10 Minuten werden die Niederschlagsschlieren deutlicher, doch immerhin schwächer als bei D_8, D_7, D_6, D_5 und D_4, aber kleiner als bei D_3. Die kolloide Lösung über dem Niederschlage ist stark bläulich-weiß opaleszierend und ziemlich gut gelblich durchscheinend; der Niederschlagsanflug erscheint im durchfallenden Lichte auch gelblich. Nach 10 Tagen hat sich die Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche vollkommen abgeklärt (die Teilchen sind auf 4 mm von der Oberfläche gesunken); die übrigen Teile der Flüssigkeit stellen noch immer eine stark opaleszierende (einer Suspension nahe kommende), kolloide Lösung dar; am Boden ein Niederschlagsanflug.

Vergleich nach 10 Tagen vom Beginn der Darstellung.

Allgemeine Ableitungen für disperse Systeme D_n

D_1 und D_2, Niederschlag am Boden; über dem Niederschlage eine klare Flüssigkeit.

D_3, der größte Teil der suspendierten Teilchen, hat sich als Niederschlag abgesetzt; die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist etwas trübe.

D_4, D_5, D_6, D_7 und D_8: Das $BaSO_4$ befindet sich mit Ausnahme eines minimalen Teiles (der Niederschlagsanflug auch eine Wirkung des Staubes) in kolloid-gelöstem Zustande. In der Nähe von D_5 liegt die Konzentration der maximalen Dispergation.

D_9, ein System, welches der Suspension nahe kommt, auf 4 mm von der Oberfläche bereits von suspendierten Teilchen

frei; am Boden Niederschlagsanflug größer als bei D_8, D_7, D_6, D_5 und D_4, aber kleiner als bei D_3.

Untersuchung der Filtrate von D_1 und D_2 durch Verdünnung mit Wasser

Zu 6 ccm Wasser wurden 3 ccm der vollständig wasserklaren Filtrate von D_1 und D_2 gegossen (die Filtration wurde durch die dichtesten Doppelfilter Nr. 590 von Schleicher und Schüll ausgeführt). In beiden Fällen tritt nach 10—15 Minuten eine deutliche Trübung der Flüssigkeit auf, wobei diese Trübung beim Verdünnen des Filtrates von D_1 stärker ist als beim Verdünnen des Filtrates von D_2. Diese Tatsache beweist, daß die Löslichkeit von $BaSO_4$ sich auf Kosten der komplexen Verbindungen bei D_1 um etwas mehr erhöht als bei D_2.

Die allerfeinsten Strukturveränderungen der Niederschläge erlauben den Dispergationsprozeß bei einem Überschusse der Reaktionskomponenten zu konstatieren; denn die Dispergationsprozesse verändern sich den Umwandlungen parallel, welche die Niederschläge im Laufe der Zeit erleiden; dabei ist es ganz selbstverständlich, daß die Niederschläge, welche mit der Zeit zu grob-dispers geworden sind, sich nicht mehr zu Suspensionen dispergieren können, was natürlich nur bei nicht allzu groben Körnern möglich ist.

Die angeführten Versuche dürften gezeigt haben, daß der von mir aufgestellte Satz (1906) von der Allgemeinheit der kolloiden und der kristalloiden Zustandsform der Materie auf festen, experimentellen Tatsachen beruht und von irgendwelchen Theorien unabhängig ist.

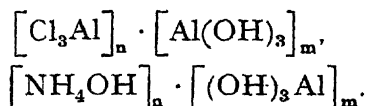
§ 21. Kurze Erläuterung der Ursachen für die Entstehung beständiger kolloider Lösungen. Komplexe Verbindungen und deren Dissoziation als stabilisierende Faktoren.

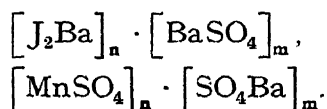
Der theoretischen Beleuchtung der oben beschriebenen Ergebnisse des Einflusses eines Überschusses an Reaktionskomponenten auf den Niederschlagsprozeß ist der zweite Vortrag gewidmet. Hier seien diese Phänomene nur kurz beleuchtet, um dieselbe nicht ganz unerklärt zu lassen.

Die Reaktionskomponenten (z. B. NH_4OH und $AlCl_3$ für Aluminiumhydroxyd in wässeriger Lösung und $MnSO_4$ und BaJ_2 für Bariumsulfat im alkohol-wässerigem Medium) führen einen Teil der Niederschläge bei einer genügenden Konzentration dieser Komponenten in einen wahrgelösten Zustand über.

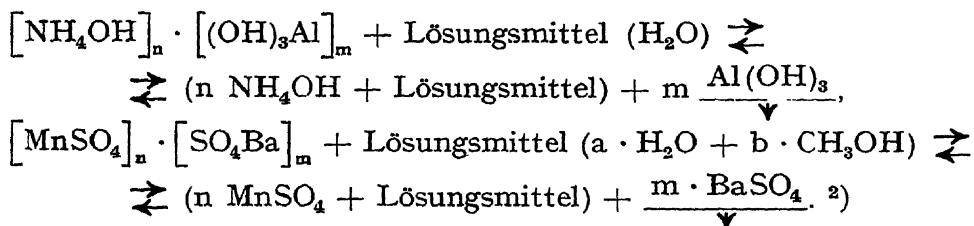
Es unterliegt keinem Zweifel, daß sich in diesen wahren Lösungen Komplexe [1]) chemischer Verbindungen befinden, welche die Löslichkeit der Niederschläge erhöhen, welche ohne diese komplexen Verbindungen nur verschwindend wenig wahr-löslich sind.

Für das Aluminiumhydroxyd, welches sich im wahr-(kristalloid-) gelösten Zustande im wässerigen Medium bei einem großen Überschusse von NH_4OH resp. $AlCl_3$ befindet, können diese komplexen Verbindungen auf folgende Weise schematisch bezeichnet werden; dabei sind natürlich diese Verbindungen solvatisiert (in wässerigen Lösungen hydratisiert) worden:

$$[Cl_3Al]_n \cdot [Al(OH)_3]_m,$$
$$[NH_4OH]_n \cdot [(OH)_3Al]_m.$$

Für das Bariumsulfat im alkohol-wässerigen Medium kann man bei einem relativ großen Überschuß von Bariumjodid resp. Mangansulfat analoge Schemata schreiben, wobei wie oben in den Formeln die Solvat- (speziell die Hydrat-) Moleküle weggelassen werden.

$$[J_2Ba]_n \cdot [BaSO_4]_m,$$
$$[MnSO_4]_n \cdot [SO_4Ba]_m.$$

Wenn man die Lösungen dieser Verbindungen verdünnt (oder erwärmt), so zerfallen diese Verbindungen; das Endstadium dieses Zerfalls kann schematisch auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$[NH_4OH]_n \cdot [(OH)_3Al]_m + \text{Lösungsmittel } (H_2O) \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows (n\, NH_4OH + \text{Lösungsmittel}) + m\, \underset{\downarrow}{\underline{Al(OH)_3}},$$
$$[MnSO_4]_n \cdot [SO_4Ba]_m + \text{Lösungsmittel } (a \cdot H_2O + b \cdot CH_3OH) \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows (n\, MnSO_4 + \text{Lösungsmittel}) + \underset{\downarrow}{\underline{m \cdot BaSO_4}}.$$ [2])

---

[1]) Es erscheint mir angebrachter, über die Klassifikation der komplexen Verbindungen in verschiedene Gruppen, z. B. in homoatomische und heteroatomische, homochemische und heterochemische erst in meinem zweiten Vortrag zu sprechen.

[2]) Die wahrgelösten Mengen des $Al(OH)_3$ in Wasser und des $BaSO_4$ in alkoholisch-wässerigem Medium sind unter der Bedingung eines vollkommenen Zerfalls der komplexen Verbindungen so verschwindend klein (z. B. von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-12}$ g in 100 ccm Lösung), daß ich diese Mengen einfachheitshalber in die linken Teile der hier aufgeführten schematischen Gleichungen nicht in chemischen Symbolen eingeführt habe.

Diese Dissoziation ist natürlich von der Menge des Lösungsmittels (für das $BaSO_4$ außerdem noch von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, d. h. von dem Gehalte an Alkohol) und von der Temperatur abhängig. Überhaupt folgt diese Dissoziation wie auch alle anderen chemischen Umwandlungen dem Massenwirkungsgesetz, jedoch mit einer wesentlichen Ergänzung. Ich habe Ihnen bereits gesagt, daß die Eigenschaften des Stoffes sich je nach der Zerkleinerung ändern; das bezieht sich nun auf die physikalischen, die physikalisch-chemischen und ebenso auf die chemischen Eigenschaften. Deswegen können die Stoffe in den Lösungen der Reaktionskomponenten von einer bestimmten Konzentration (z. B. in NH_4OH oder $MnSO_4$) praktisch ganz unlöslich sein, wenn sie in der Form von großen Kristallen (z. B. $Al(OH)_3$ oder $BaSO_4$) auftreten, während die gallertartigen Niederschläge derselben Stoffe bei denselben Konzentrationen ganz merklich wahr(kristalloid-)löslich sind. Deswegen scheiden die durch Auflösung der gallertartigen Niederschläge der genannten Stoffe erhaltenen Lösungen im Laufe der Zeit mehr oder weniger langsam grob-disperse (z. B. mikroskopische) Kristalle dieser Stoffe aus; mit anderen Worten, die betreffenden Lösungen sind den großen Kristallen von $Al(OH)_3$ resp. $BaSO_4$ gegenüber übersättigt.

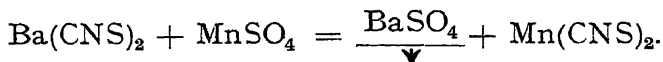
Die Veränderlichkeit der chemischen Eigenschaften der Stoffe in Abhängigkeit von der Korngröße ist die obenerwähnte, wesentliche Ergänzung zum Massenwirkungsgesetz.

Eben während eines gewissen Stadiums der Dissoziation dieser komplexen Verbindungen entstehen wie bei einer Niederschlagsreaktion (Aggregation), so auch bei der Dispergation von Niederschlägen durch Lösungen von geeigneten Konzentrationen die kolloiden Lösungen. Diese kolloiden Lösungen haben ihre Existenz den dynamischen (kinetischen) Prozessen zu verdanken, die sich an den Oberflächen der suspendierten Teilchen und im Inneren der Lösung, die diese Teilchen umgibt, abspielen.

Abhängig von den Veränderungen im Verlauf dieser Prozesse gehen laut dem Massenwirkungsgesetz (durch Hydrolyse oder allgemein Solventolyse) nebst der obenerwähnten Ergänzung entweder alle suspendierten Teilchen in wahre Lösung, oder alle Teilchen setzen sich ab, oder sie gehen schließlich teilweise in eine wahre Lösung über und bilden teilweise einen Niederschlag. Im zweiten Vortrag soll das näher erörtert werden.

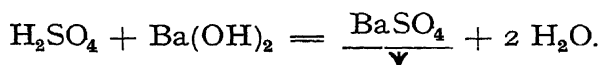
Jetzt bleibt nur noch die Erörterung der Fragen übrig, die sich nicht in das eigentliche Thema des vorliegenden Vortrages einreihen, also die Ursachen der Dispergation oder der partiellen Lösung der Bariumsulfat-Niederschläge bei ihrer Bildung in sehr hochkonzentrierten wässerigen reagierenden Lösungen unter sehr großem Überschusse der Reaktionskomponenten.

Wir nehmen an, daß die Reaktion auf die Weise vor sich geht, daß man sie durch das übliche, theoretische Schema ausdrücken kann:

$$Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = \underset{\downarrow}{\underline{BaSO_4}} + Mn(CNS)_2.$$

Aus dem eigentlichen Mechanismus der Ausführung dieser Reaktion, daß nämlich entweder die Bariumrhodanidlösung zu der Mangansulfatlösung gegeben wird oder umgekehrt (schematisch kann man das auf die folgende Weise darstellen: $Ba(CNS)_2 \rightarrow MnSO_4$, bzw. $MnSO_4 \rightarrow Ba(CNS)_2$), geht klar hervor, daß die ersten Portionen des Niederschlags unter ganz anderen physikalisch-chemischen Bedingungen als die folgenden entstehen.

Die ersten Portionen entstehen nämlich unter Anwesenheit viel größerer Überschüsse derjenigen Reaktionskomponente, in welche die Lösung der anderen Reaktionskomponente gegossen wird. Nach beendigter Reaktion befindet sich der Niederschlag schon nicht in reinem Wasser, sondern in einer Lösung des zweiten Reaktionsproduktes (in diesem Falle des Manganrhodanids).

Diese Gegenwart des zweiten Reaktionsproduktes kann dadurch vermieden werden, daß man die Darstellung des $BaSO_4$ durch die folgende Reaktion ausführt:

$$H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = \underset{\downarrow}{\underline{BaSO_4}} + 2\,H_2O.$$

Diese Reaktion wurde eingehend sowohl für wässerige wie auch für alkohol-wässerige Medien untersucht. Im Sinne der Dispergationserscheinungen der erhaltenen Bariumsulfatniederschläge usw. unterscheidet sich diese Reaktion ihrem Wesen nach von den beliebigen Darstellungsreaktionen des $BaSO_4$ durch die folgende Reaktion

$$R_nSO_4 + BaP_m = \underset{\downarrow}{\underline{BaSO_4}} + R_nP_m,\ \text{nicht.}$$

(In dieser Gleichung sind R und P Symbole, die man in jedem Falle durch Atomsymbole oder Atomgruppensymbole der reagierenden Lösungen ersetzen muß.) Deswegen können wir, um Komplikationen zu vermeiden, bis auf weiteres im vorliegenden

Vortrag den Einfluß des zweiten Reaktionsproduktes[1]) (z. B. des Manganrhodanids) auf den Niederschlagsvorgang des Bariumsulfats außer Betracht lassen. Was den Einfluß des Überschusses der Reaktionskomponenten betrifft, so wird bei nicht allzu konzentrierten[2]) Lösungen dieser Überschuß nach dem Gesetze von W. Nernst über die Wirkung der Salze, welche mit dem sich niederschlagenden Stoff ein gemeinschaftliches Ion haben, auf die Löslichkeit des Stoffes vermindernd wirken.

Bei einigen höheren Konzentrationen (wie bereits gesagt, muß man die Ausdrücke „hohe" und „niedrige", resp. „schwache" und „starke" Konzentration relativ im Zusammenhang mit den Niederschlagsverhältnissen auffassen) fängt die Löslichkeit infolge Entstehung am Anfang stark dissoziierter, komplexer Verbindungen wieder zu steigen an. Um die hier herrschenden Verhältnisse möglichst anschaulich darzulegen, sei in den beiden folgenden Tabellen der Einfluß immer steigender Überschüsse von $(NH_4)_2SO_4$ und Na_2SO_4 auf die Löslichkeit des $CaSO_4$ wiedergegeben[3]).

Bei hohen Konzentrationen dieses zweiten Produktes muß diese[4]) Löslichkeit sinken z. B.:

Konzentration des $MgCl_2$ (Gramm pro Liter Lösung)	Löslichkeit des $CaSO_4$ bei 25° C (Gramm pro Liter Lösung)
0,00	2,08
8,50	4,26
19,18	5,69
46,64	7,59
121,38	8,62
206,98	6,57
337,00	2,77
441,10	1,39

[1]) Laut dem Gesetze von Noyes muß das zweite Reaktionsprodukt, da es keine gemeinschaftlichen Ionen mit dem $BaSO_4$ hat, dessen Löslichkeit erhöhen. A. Seidell, „Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", II. Ed. New York 1919 S. 216.

[2]) Der Konzentrationsgrad, für welchen das oben zitierte Gesetz zur Geltung kommt, hängt von der chemischen Natur der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe sowie von der Natur des Lösungsmittels ab; darum kann z. B. die Konzentration des Überschusses der Reaktionskomponente für ein alkoholwässeriges Medium und für Bariumsulfat verhältnismäßig schwach sein.

[3]) A. Seidell, „Solubilities", l. c., 215, 219 (1919). P. P. von Weimarn, Koll. Zeitschr. **32**, 145 (1923).

[4]) Vgl. P. P. von Weimarn, Koll. Zeitschr. **32**, 145 (1923).

Konzentration des $(NH_4)_2SO_4$ (Gramm pro Liter Lösung)	Löslichkeit des $CaSO_4$ bei 25° C (Gramm pro Liter Lösung)
0,000	2,08
0,129	2,04
0,258	1,99
0,821	1,81
1,643	1,66
3,287	1,54
6,575	1,44
13,15	1,46
26,30	1,62
84,9	2,33
169,8	3,33
339,6	4,50

Konzentration des Na_2SO (Gramm pro Liter Lösung)	Löslichkeit des $CaSO_4$ bei 25° C (Gramm pro Liter Lösung)
0,00	2,08
2,39	1,65
9,54	1,45
14,13	1,39
24,37	1,47
46,15	1,65
115,08	2,10
146,61	2,23
257,10	2,65

Die Daten dieser Tabellen sind so deutlich, daß sie keiner weiteren Erklärung bedürfen.

Jetzt wird klar sein, weshalb der Bariumsulfat-Niederschlag bei allen Konzentrationen, z. B. auch bei 1/20 normalen, wässerigen Lösungen aus Körnern verschiedener Größen besteht.

Der Grund dazu liegt darin, daß sich die Konzentration der Reaktionskomponenten während des Verlaufes der Reaktionen der Bildung und des Niederschlagens von $BaSO_4$ verändert, obschon im gegebenen Fall die Reaktion „praktisch momentan“ verläuft, und folglich ändern sich auch die physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagens von $BaSO_4$.

Ebenso wird klar geworden sein, was die Ursachen des Übergangs eines Teils des $BaSO_4$-Niederschlags in eine wahre Lösung bei einem sehr großen Überschuß an schwefelsaurem Salz und bei einer sehr hohen Konzentration dieses Salzes sind.

Die Entstehung einer kolloiden Lösung bei einem Überschusse von Bariumsalz (in konzentrierter, wässeriger Lösung) dürfte kaum erstaunlich sein.

Es ist von besonderer Wichtigkeit, auf die Allgemeinheit der Ursachen hinzuweisen, die die Dispergation des $BaSO_4$-Niederschlags in einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bariumsalzes und ebenfalls eine gleiche Dispergation in einer verhältnismäßig sehr schwachen Lösung von Bariumsalz in alkohol-wässerigem Medium hervorrufen.

Im letzteren Falle ist die Löslichkeit des $BaSO_4$ hauptsächlich durch die Zugabe von Alkohol vermindert worden; im ersten Falle durch die Anwesenheit eines Bariumsalz-Überschusses.

Was den Dispergationsprozeß selbst anbelangt, so ist er in beiden Fällen durch dieselbe Ursache, nämlich durch dynamische (kinetische) Prozesse, hervorgerufen worden, welche sich beim Beginn der Entstehung stark dissoziierter, homo-chemischer Verbindungen sowohl an den Oberflächen der kleinsten $BaSO_4$-Teilchen wie auch mitten in der Lösung abspielen.

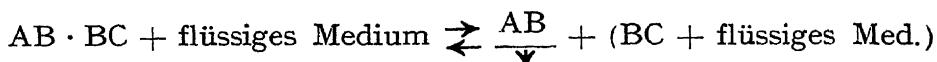
Im zweiten Vortrage wird gezeigt werden, wie leicht sich diese Prozesse durch Veränderung der relativen Konzentrationen des Dispergators und des zu dispergierenden Stoffes durch Temperatur- und Druckveränderungen und auch durch Veränderungen der Zusammensetzung des Mediums (z. B. des Gehaltes an Alkohol) regulieren lassen.

Sie wissen bereits, daß das $BaSO_4$ bei Anwesenheit von Sulfaten wie auch von Bariumsalzen kolloide Lösungen bilden kann; aus dem zweiten Vortrage wird verständlich werden, daß sich Bariumsalze und Sulfate dadurch voneinander unterscheiden, daß sie unter denselben Umständen mit $BaSO_4$ komplexe Verbindungen von verschiedener Beständigkeit und verschiedenen Eigenschaften bilden.

Aber das Wichtigste, was aus dem zweiten Vortrage hervorgehen wird, ist folgendes: **jeder** Stoff, zu welcher Klasse der chemischen Systematik er auch gehören mag, kann **unter geeigneten Bedingungen** mit **jeder** der Komponenten der Reaktion, durch welche er eben entstanden

ist, **komplexe** Verbindungen bilden[1]); bei der Dissoziation dieser Verbindungen bilden sich **unter entsprechenden Bedingungen** für **jeden** beliebigen Stoff besonders beständige kolloide Lösungen.

Diese Dissoziation

$$AB \cdot BC + \text{flüssiges Medium} \rightleftarrows \underset{\downarrow}{AB} + (BC + \text{flüssiges Med.})$$

läßt sich, da sie dem Gesetze der Massenwirkung folgt (Solventolyse, im speziellen Falle Hydrolyse), leicht regulieren und bietet die Möglichkeit, einen beliebigen Stoff in die „Welt der Kolloide" überzuführen. Wie Sie bereits gesehen haben, ist die Erhöhung der Löslichkeit ein geeignetes Mittel, um einen beliebigen Stoff in die „Welt der Kristalloide" überzuführen.

Die berühmte Methode von Carey Lea für die Darstellung von kolloidem Silber, welche die Gewinnung einer kolloiden Silberlösung von einigen Zehnern von Prozenten ermöglicht, ist durch dieselben Ursachen bedingt, welche ich kurz angegeben habe; und aus dem zweiten Vortrage wird ersichtlich, daß nicht nur Stoffe wie das Bariumsulfat, sondern auch z. B. Gold in einem ebenso beständigen und konzentrierten, kolloid-gelösten Zustande erhalten werden kann.

Es wurden hier einige Ergebnisse des zweiten Vortrages vorweggenommen, um nicht den Eindruck der Einseitigkeit zu erwecken und nicht zu dem Schlusse zu verführen, daß kolloide Lösungen nur in niedrigen Konzentrationen hergestellt werden könnten.

Sie würden diesen Eindruck sicher bekommen haben, wie Sie aus dem Weiteren selbst sehen werden, wenn ich Ihnen nicht einige Kenntnisse über die kolloide Synthese vermittelt hätte; einer eingehenderen Untersuchung dieser Synthese ist mein zweiter Vortrag gewidmet.

---

[1]) Hier muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß man auf Grund der gesamten experimentellen Ergebnisse und auch aus ganz allgemeinen, theoretischen Gründen zu dem Schlusse gelangt, daß unter geeigneten Umständen, z. B. bei sehr niedrigen Temperaturen und in Medien mit einer geringen Dissoziationsfähigkeit, für einen beliebigen Stoff auch eine beliebige komplexe Verbindung (z. B. $n \cdot BaSO_4 \cdot m \cdot KCl$ usw.) mit einem beliebigen anderen Stoffe, welcher mit dem ersten Stoffe keine gemeinschaftlichen Atome oder Atomgruppen hat, möglich ist. Solche komplexbildende Prozesse erhöhen gleichfalls unter geeigneten Umständen die Stabilität der kolloiden Lösungen (vgl. den zweiten Vortrag).

§ 22. Über einige Merkwürdigkeiten des Reaktionsverlaufes in sehr starken Lösungen, die Entstehung neutraler Karbonate, $CuCO_3$ als Beispiel.

Jetzt, meine Herren, müssen wir uns noch mit einigen Fragen und Erscheinungen beim Niederschlagen von Stoffen befassen.

Zuerst muß ich Sie kurz mit einigen Eigentümlichkeiten der in stark konzentrierten Lösungen verlaufenden Reaktionen bekannt machen, von denen bis jetzt noch nicht die Rede gewesen ist.

Bei schnellem Ausscheiden eines Stoffes aus Lösungen (was gerade bei den hohen Konzentrationen vorkommt) werden oft entsprechend dem bekannten und allumfassenden Gesetze von Wilhelm Ostwald weniger beständige, aber löslichere Modifikationen des niederzuschlagenden Stoffes gebildet.

Ferner erhält man aus konzentrierten Lösungen wegen der Verminderung der Hydrolyse neutrale Salze statt der basischen; z. B. gelang es mir im Jahre 1905, zum erstenmal $CuCO_3$ zu isolieren. Das $CuCO_3$ wurde in Form gallertartiger Niederschläge durch Reaktion der am leichtesten löslichen Karbonate mit den Kupfersalzen erhalten; ebenso wurden andere neutrale Karbonate, welche unter gewöhnlichen Umständen durch Wasser zerlegt werden, hergestellt[1]).

Unabhängig von meiner Arbeit hat der russische Chemiker W. A. Wanjukow[2]) sowohl $CuCO_3$ wie andere Karbonate durch Niederschlagen von $CuCO_3$ aus konzentrierten Lösungen in der Kälte und Liegenlassen des erhaltenen Niederschlags in einer Bombe unter 40 Atm. Druck von CO_2 hergestellt. Die von Wanjukow erhaltenen, neutralen Karbonate stellten „amorphe" oder mikrokristallinische Pulver vor.

Über die Bildung komplexer Verbindungen in konzentrierten, wässerigen Lösungen der Reaktionskomponenten wurde bereits gesprochen; es wird verständlich sein, daß eine stärkere Konzentration der Reaktionskomponenten gerade dem hydrolytischen Zerfallen dieser komplexen Verbindungen entgegen wirkt.

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journal der Russ. Chem. Ges., Bd. **38**, 256 (1906). (Vortrag vor der Russ. Chem. Ges. am 2. Febr. 1906.) Nachrichten des Berg-Instituts zu St. Petersburg, **I**, 248 (1908). (Dissertation am 5. Mai 1908.) Koll.-Ztschr. **2**, 282 (1908).

[2]) W. V. Wanjukow, „Zur Frage über die Affinität der Elemente usw." Dissertation, Moskau 1916. (S. 208—227.)

§ 23. Über die Niederschlagserscheinungen in sehr schwachen Lösungen. Niederschlag von $CuCl_2$ in Benzol als Beispiel.

Nach Erledigung der Verhältnisse beim Niederschlagen aus konzentrierten, wässerigen Lösungen soll jetzt zum anderen Extrem übergegangen werden; es soll jetzt das Niederschlagen von Stoffen unter den Bedingungen einer wirklich minimalen Löslichkeit aus sehr schwachen Konzentrationen (kleiner als N/2500) untersucht werden.

Bei den Versuchen über das Niederschlagen von Aluminiumhydroxyd aus wässerigen Lösungen wurde darauf hingewiesen, daß das Niederschlagen aus sehr verdünnten Lösungen mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist.

Worin bestehen diese Schwierigkeiten?

Erstens ist es bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen schwer zu erreichen, daß sich zwei Versuche mit Lösungen derselben Konzentration in bezug auf den Verlauf des Niederschlagsprozesses genau auf dieselbe Weise herstellen lassen. Es ist nämlich durchaus nicht so einfach, die Lösungen so zusammenzugießen, daß keine Überschüsse der Reaktionskomponenten entstehen, oder daß diese Überschüsse immer wenigstens gleich groß sind; ferner wirkt auch der Staub, der sich in der Flüssigkeit und in den zu lösenden Stoffen befindet, wesentlich beschleunigend auf den Niederschlagsvorgang. Bei Stoffen, deren Niederschläge durchsichtig und farblos sind (wie z. B. bei den Hydroxyden des Aluminiums und Siliziums), ist es außerdem zuweilen schwer, die ersten Momente des Auftretens von feinsten, gallertartigen, durchsichtigen Flocken festzustellen.

Um also den Niederschlagsvorgang aus verdünnten Lösungen möglichst genau verfolgen zu können, habe ich das System: $CuCl_2$ + Benzol gewählt. Dieses System wurde bereits im Jahre 1905 und später unter Mitarbeit meines Assistenten J. B. Kahan[1]) sehr genau untersucht.

Das Kupferchlorid ($CuCl_2$) wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff-Gas in eine Lösung von oleinsaurem Kupfer in trockenem (vom Wasser befreiten) Benzol dargestellt. Ein Überschuß von Chlorwasserstoff (natürlich nur ein nicht allzu

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloidchem.-Beihefte, **4**, 120 (1912). Über den Einfluß des Staubes und der im Wasser suspendierten Teilchen auf die Stabilität kolloider Goldlösungen vgl. R. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", 1905.

[1]) P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan, Journ. der Russ. Chem. Gese., **42**, 372, (1910). Nachr. des St. Petersb. Berg-Inst., **4**, 76 (1913).

großer) übt praktisch, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, keinen Einfluß auf den Niederschlagsvorgang aus, dagegen verändert die Anwesenheit auch nur von Spuren von Wasser den Vorgang ganz wesentlich. Arbeitet man jedoch mit Benzol, welches immer gleich lang und unter denselben Bedingungen getrocknet wurde, so verläuft der Niederschlagsprozeß bei Versuchen mit ein und derselben Konzentration praktisch immer auf dieselbe Weise.

Das Trocknen der Benzollösungen von oleinsaurem Kupfer wurde auf folgende Weise ausgeführt: Die Lösungen wurden in speziell konstruierte Gefäße gebracht, welche ausschließlich aus dem besten Glas ohne jegliche Kautschukverbindungen hergestellt waren; die Gefäße waren mit zwei Röhren zum Durchströmen von Gas versehen; in der Mitte dieser Röhren befanden sich gut geschliffene Hähne. Die Gefäße waren mit sorgfältig angeschliffenen Deckeln versehen; im oberen Teil der Gefäße befand sich in einiger Entfernung von der freien Oberfläche der Lösung ein Schälchen mit hohen Rändern, welches bis zur Hälfte mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt wurde. Da die Gefäße hermetisch geschlossen waren, so wurde die obere Schicht der Lösung sehr bald durch das Phosphorsäureanhydrid getrocknet; um die unteren Schichten auch schneller von dem Wasser, welches sie in Lösung enthielten, zu befreien, wurden die Lösungen oft geschüttelt.

Ich habe in einer Tabelle die Resultate der von mir und J. B. Kahan gemachten Beobachtungen über das Niederschlagen von Kupferchlorid aus Lösungen von oleinsaurem Kupfer in Benzol, welche von ihrer Feuchtigkeit nach der beschriebenen Methode im Laufe von 48 Stunden befreit waren, zusammengestellt. Das Chlorwasserstoffgas wurde auch vor dem Einleiten in die Lösung sorgfältig getrocknet.

Ich werde mich damit begnügen, Ihnen die Resultate für sehr schwache Lösungen von N/2500 bis einschließlich N/50000 zu geben. Dank der dunkelkastanienbraunen Farbe des Niederschlags war die Entstehung auch von sehr feinen Flocken leicht zu bemerken. Wie Sie aus den Daten der Tabelle sehen können (siehe folgende Tabelle), werden unter der Bedingung verschwindend kleiner Löslichkeit sogar aus sehr verdünnten Lösungen flockige, gallertartige Niederschläge erhalten, wobei die lockersten Niederschläge bei den schwächsten Konzentrationen erhalten werden.

Niederschlagen von Kupferchlorid ($CuCl_2$) aus Benzollösungen von oleinsaurem Kupfer durch trockenes Chlorwasserstoffgas.

(Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan.)

Volum und Konzentration der Lösung in bezug auf $CuCl_2$	Die Benzollösungen von oleinsaurem Kupfer wurden im Laufe von 48 Stunden getrocknet. Trockenes Chlowasserr-stoffgas wurde durch die Lösungen in Mengen, die fast genau den theoretischen gleich waren, durchgeleitet.
250 ccm $\frac{N}{2500}$	Die entstandene Flüssigkeit erschien im durchfallenden Lichte gelblich-grünlich (sehr schwach) gefärbt. Im reflektierten Lichte war die Färbung gelbbraun. Am Anfang war die Flüssigkeit klar (kolloide Lösung). Nach 10 Minuten feinste Trübung. Nach $1^1/_2$ Stunden feine Flocken. Nach 5 Stunden flockig-gallertartiger Niederschlag, fast gänzlich am Boden des Gefäßes.
250 ccm $\frac{N}{5000}$	In dicken Schichten hat die Flüssigkeit im reflektierten Licht eine schwache, gelbe Färbung. Im durchfallenden Lichte erscheint sie grünlich-gelb. Am Anfang war die Flüssigkeit vollkommen klar (kolloide Lösung). Nach 1 Stunde keine merklichen Veränderungen. Nach 4 Stunden hat sich der größte Teil des Niederschlages in der Form von lockeren Flocken (lockereren als bei N/2500) am Boden gesetzt.
500 ccm $\frac{N}{10000}$	Die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden Lichte schwach gelb mit einer (leichten) grünlichen Nuance (kolloide Lösung). Die Entstehung der ersten Flocken konnte man nach 25 Stunden bemerken, wobei die Flüssigkeit über dem Niederschlage homogen opaleszierte. Bildung und Absetzen der Flocken dauerte 360 Stunden. Die Flocken waren lockerer als bei N/5000.
1000 ccm $\frac{N}{25000}$	Die Färbung der Flüssigkeit im durchfallenden Lichte dieselbe wie bei der N/10000 Konzentration, aber natürlich schwächer (kolloide Lösung). Der Niederschlag hat sich am Boden in für den Beobachter merklichen Quantitäten nach 240 Stunden abzusetzen begonnen. Nach 312 Stunden ist die Quantität des Niederschlages ganz merklich. Die Bildung der Flocken hat 480 Stunden gedauert. Die Flocken sind lockerer als bei N/10000.
1000 ccm $\frac{N}{50000}$	Die Färbung der Flüssigkeit im durchfallenden Lichte ist kaum merkbar gelblich mit grünlicher Nuance (kolloide Lösung). Man konnte den Niederschlag am Boden erst nach 1 Monat und 20 Tagen (nach 1200 Stunden) in der Form von sehr lockeren Flocken bemerken.

Bemerkung: Die Niederschlagsflocken waren in den verschiedensten Nuancen dunkelkastanienbraun. Die Flocken sind gut durchscheinend. Im Laufe der Zeit werden die Flocken weniger locker und weniger durchscheinend.

§ 24. Über die sog. „Kristallisationsunfähigkeit“ mancher Stoffe.

Die allgemeine Gültigkeit der obenangeführten Folgerung ist durch Versuche mit anderen, unter denselben Bedingungen einer minimalen Löslichkeit befindlichen Stoffen nachgewiesen worden.

Deswegen wird ein Stoff, der sich unter den Bedingungen einer minimalsten, wirklich verschwindend kleinen Löslichkeit befindet, während der Zeiträume, welche wir in unseren Laboratorien für die Entstehung von Niederschlägen gewöhnlich in Betracht ziehen, entweder nicht die Zeit haben, einen Niederschlag zu bilden (d. h. es entstehen äußerst beständige, kolloide Lösungen), oder er wird einen flockig-gallertartigen Niederschlag ergeben. Es ist ganz begreiflich, daß wir „praktisch“ unter den aufgestellten physikalisch-chemischen Bedingungen einer minimalsten, wirklich verschwindend kleinen Löslichkeit bei Bezugnahme auf unsere für die Laboratoriumspraxis üblichen Zeiten, sowie der Kapazität unserer Laboratoriumsgeräte und auch der Ausdauer des Forschers kaum imstande sind, einen Stoff in der Form von großen Kristallen darzustellen. Es dürfte nun klar sein, daß es ein großer Irrtum war, auf Grund dieser „praktischen“ Unmöglichkeit, große Kristalle zu erhalten, zu behaupten, daß ein gegebener Stoff überhaupt kristallisationsunfähig ist, also daß man unter keinen Umständen diesen Stoff in großen Kristallen erhalten kann. Die Herstellung großer Kristalle kann, wie Sie bereits wissen, in der Weise erreicht werden, daß man das eine Lösungsmittel durch ein anderes ersetzt, welches den in Untersuchung begriffenen Stoff schon gut löst; man kann aber auch große Kristalle desselben Stoffes erhalten, ohne den obigen Ersatz durchzuführen, d. h. beim Niederschlagen dieses Stoffes aus einer ihn verschwindend wenig lösenden Flüssigkeit.

Wir müßten daher die etwas engen Grenzen unserer üblichen Laboratoriumsmaßstäbe überschreiten, in bezug auf Konzentration, Rauminhalt der Geräte, Zeit und Geduld von seiten des Forschers. Nicht nur im Laboratorium der Natur, welche durch unsere üblichen Maßstäbe nicht beschränkt ist, sondern auch in mineralogischen Laboratorien haben geduldige Forscher schon seit langer Zeit deutliche Kristalle von Stoffen erhalten, die als „praktisch“ (d. h. bei unseren üblichen Laboratoriumsmaßstäben) kristallisationsunfähig galten. Es unterliegt keinem Zweifel, daß Versuche mit sehr großen Volumina der reagierenden

Lösungen, die weit über die Grenzen des „praktisch" Üblichen hinausgehen würden und bei „praktisch" unendlich kleinen Konzentrationen bei außergewöhnlich langer Beobachtung manche kristallinische Bildungen ergeben würden, die wir sonst nur aus den von der Natur gelieferten Exemplaren kennen.

Nachdem die Niederschlagsformen sowohl von Stoffen aus der „Welt der Kolloide" wie auch aus der „Welt der Kristalloide" dargestellt worden sind, dürfte es klar geworden sein, daß nicht nur die kolloiden, sondern auch alle anderen Niederschlagsformen eines beliebigen Stoffes unter geeigneten physikalisch-chemischen Bedingungen allgemein möglich sind.

§ 25. Parallelismus zwischen den Niederschlagserscheinungen wässeriger Mangansulfatlösungen bei niedrigen Temperaturen durch Alkohol und den entsprechenden Niederschlagserscheinungen wässeriger Lösungen von Gelatine und Agar gleichfalls durch Alkohol bei gewöhnlichen Temperaturen (20—100° C). Die mikrokristallinischen Niederschläge von dehydratierten α-Glutin und Δ-Galaktan.

Jetzt muß ich meinen Vortrag noch insofern ergänzen, als ich zunächst auf die Beschreibung der Erscheinungen beim Niederschlagen von Gelatine und Agar aus wässerigen Lösungen durch Alkohol eingehen muß.

Für meine Untersuchungen über das Niederschlagen von α-Glutin (α-Gelatine) und Δ-Galaktan (Agar-Agar) wurden reine Präparate dieser Stoffe benutzt, die für mich herzustellen der verstorbene russische Erforscher der organischen Kolloide S. J. Levites die Liebenswürdigkeit hatte.

S. J. Levites[1]) hat diese reinen Präparate auf folgende Weise hergestellt: Käufliche Gelatine wurde einer anhaltenden Behandlung zuerst mit 0,1—0,2% Ätzkali-Lösung und danach mit Essigsäure unterworfen (Mörnersche Methode). Nachher wurde die Gelatine sorgfältig mit frisch destilliertem Wasser gewaschen. Danach wurde die heiße Lösung durch ein Filter in absoluten Alkohol gegossen. Der erhaltene Niederschlag wurde in der Folge mit Alkohol und mit Äther behandelt und schließlich vom Äther durch Trocknen in einem Exsikkator befreit. So wurde reines Alpha-Glutin hergestellt.

---

[1]) S. J. Levites, Koll.-Ztschr. 2, 164 (1907).

Käuflicher Agar-Agar wurde zuerst mit verdünnter Essigsäure behandelt; danach wurde die bis zur vollkommen neutralen Reaktion ausgewaschene Masse mit schwacher, 1 proz. Ammoniaklösung behandelt. Nach mehrfachem sorgfältigen Waschen mit frisch destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion wurde der erhaltene Niederschlag in heißem Wasser gelöst, rasch filtriert und mit absolutem Alkohol niedergeschlagen. Nachher wurde der Niederschlag mit Äther behandelt und getrocknet (vom Äther befreit). Das auf die beschriebene Weise hergestellte Delta-Galaktan stellte ein weißes Pulver dar, dessen Körner so fein waren, daß ihre Form durch mikroskopische Untersuchung nicht festzustellen war. Entsprechend den Definitionen am Anfange dieses Vortrages werden wir solche Niederschläge als „amorphe" bezeichnen.

Das angefertigte Alpha-Glutin bestand aus weißen Stücken von verschiedenen Größen und verschiedener Form; diese Stücke besaßen eine sehr feinkörnige Struktur; darum ist der Niederschlag des Alpha-Glutins gleichfalls als „amorph" zu bezeichnen.

Die Präparate von Alpha-Glutin und Delta-Galaktan verhielten sich beim Lösungsversuch in Wasser folgendermaßen:

Das Delta-Galaktan löste sich in kaltem Wasser praktisch gar nicht, sondern quoll bloß auf; in heißem Wasser löste es sich, und die Lösung gab beim Abkühlen eine Gallerte. Bei 0° C gelatinierte die Lösung eben bei 0,15%.

Für Alpha-Glutin war zur Gelatinierung bei 0° C schon eine 0,25 proz. Lösung erforderlich[1]).

Das Delta-Galaktan wurde im Exsikkator verwahrt und in dem Zustande in Gebrauch genommen, wie ich es von Levites erhalten habe.

Ein Teil des Präparates des Alpha-Glutins wurde (nach dem Aufquellen) wieder in Wasser gelöst und durch Alkohol niedergeschlagen, der Niederschlag wurde mehrmals mit Äther behandelt und getrocknet. Solch ein Präparat von Alpha-Glutin quoll sehr leicht in kaltem Wasser auf und löste sich in Wasser, welches über 30° C erwärmt war. Je höher die Konzentration der Ausgangslösung von Gelatine, desto höher waren die Temperaturen der Gelatinierung der Gelatinelösungen beim Abkühlen[2]).

---

[1]) S. J. Levites, loc. cit.

[2]) Die Untersuchung der Niederschlagsprozesse an Gelatine und Agar mit Alkohol wurde gegen Ende 1906 begonnen und bis Mitte 1913 fortgeführt. Siehe P. P.

Um den Mechanismus des Niederschlagsvorganges von Gelatine und Agar-Agar aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol aufzuklären, seien zuerst die Untersuchungen über die Alkohol-Niederschläge von unbestrittenen „Kristalloiden" aus deren wahren Lösungen beschrieben. Und zwar wird dazu das Beispiel der wässerigen Lösung des Mangansulfats gewählt[3]).

Verschiedene Forscher haben bei Temperaturen zwischen + 20° bis ÷ 10° C aus wässerigen Lösungen des Mangansulfats eine ganze Reihe von Kristallhydraten, wie $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $MnSO_4 \cdot 6\,H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ isoliert. Zweifellos gibt es bei sehr niedrigen Temperaturen noch eine ganze Reihe von Mangansulfat-Kristallhydraten mit noch größerem Wassergehalte.

Wenn man eine konzentrierte, wässerige, an Tetrahydrat-Kristallen fast gesättigte Lösung von Mangansulfat in einem dünnwandigen Probierglase in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther (— 80° C) oder noch besser in flüssige Luft bringt, so erstarrt sie in der Form von sehr dichter Gallerte oder in der Form von Glas. Ebenso erstarren Tropfen einer konzentrierten, wässerigen Mangansulfatlösung in Form einer glasartigen Gallerte, wenn man sie in auf niedrige Temperatur abgekühlten Äthylalkohol (z. B. ca. — 80°)[3]) gießt.

Wenn man eine konzentrierte, wässerige Mangansulfatlösung tropfenweise in Alkohol von verschiedenen Temperaturen eingießt, so bilden sich, je nach dem Grade der Abkühlung des Alkohols, verschiedene zellenartige Bildungen. Die Oberflächen der Tropfen der eingegossenen, wässerigen Sulfatlösung werden, sobald sie mit dem Alkohol in Berührung kommen, dehydratisiert, und ver-

---

von Weimarn, Journ. der Russ. Chem. Ges., „Über die reversiblen Kolloide". Vortrag am 1. Febr. 1907. Das Referat ist im Bd. **39**, 307 (1907) erschienen. Siehe auch Bd. **40**, 1324 (1908). „Über das Gelatinieren der Lösungen." Vortrag am 4. Dez. 1908, Referate-Bd. **40**, 1787—89 (1908). „Ob die bei Zimmertemperatur nicht gelatinierenden Gelatine- und Agar-Agar-Lösungen „Emulsoide" oder „Suspensoide" sind?" Vortrag, 7. Mai 1909. Referate-Bd. **41**, 730 (1909). „Kristallinischer Agar-Agar und Gelatine." Vortrag, 22. April 1910. Bd. **42**, S. 719 (1910). Dieser Vortrag ist unter dem Titel: „Über die Kristallisationsbedingungen des Agars und der Gelatine im Zusammenhang mit dem Mechanismus des Gelatinierungsprozesses" in Bd. **42**, 653—657 (1910) erschienen. „Über die Löslichkeit der kristallinischen Gelatine und Agar in Wasser und über den Mechanismus des Auflösens und des Koagulierens der hochmolekularen Stoffe im allgemeinen." Vortrag, 4. April 1913. Refer.-Bd. **43**, 652 (1913).

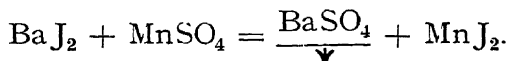
[3]) Aus dem Weiteren wird ersichtlich, daß zahlreiche andere, gut lösliche Stoffe z. B. $FeCl_3$, $COSO_4$, $Mn(CNS)_2$ usw. dieselben Eigenschaften haben.

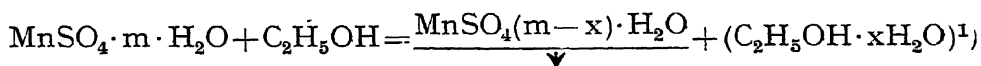
wandeln sich in Häutchen, deren Struktur von der Geschwindigkeit des Dehydratationsprozesses abhängig ist. Wenn die Temperatur des Alkohols sehr niedrig war, so ist die Struktur dieser Häutchen außerordentlich fein, z. B. den Zellenhäutchen der großzelligen Gallerten von $BaSO_4$ nahe kommend; auch das Innere der Tropfen erstarrt bei sehr niedrigen Temperaturen in der Form von Glas.

Wenn aber die Temperatur nicht so niedrig ist, so erstarrt das Innere der Tropfen wegen der Abkühlung und auch wegen der Dehydratation durch Alkohol zu einer Masse kristallinischer Körner, welche alle Formen von vollflächigen Kristallen bis zu Wachstumsfiguren (Skelette, Nadeln, Sphärolite) enthält.

Bei mittleren Temperaturverhältnissen erstarren die Tropfen zu körnigen Aggregaten von sehr feinen Teilchen, so daß sie, wie am Anfange dieses Vortrages angenommen, als „amorph" zu bezeichnen sind.

Die zellenartigen Bildungen, welche durch Eingießen einer wässerigen Mangansulfat-Lösung in Alkohol erhalten werden, stehen, was den Mechanismus ihrer Entstehung anbetrifft, den großzelligen Gallerten z. B. des $BaSO_4$ sehr nahe. Das gallertartige Häutchen, welches sich an der Berührungsfläche der Tropfen der eingegossenen Lösung mit der anderen reagierenden Lösung bildet, entsteht im letzteren Fall nach der folgenden Reaktion:

$$BaJ_2 + MnSO_4 = \underset{\downarrow}{\underline{BaSO_4}} + MnJ_2.$$

Das Häutchen, welches sich an den sich gegenseitig berührenden Oberflächen des Tropfens der eingegossenen Mangsansulfat-Lösung und des Alkohols, welcher die Tropfen umgibt, gebildet hat, ist infolge einer Dehydratationsreaktion entstanden, die man schematisch in folgender Weise darstellen kann:

$$MnSO_4 \cdot m \cdot H_2O + C_2H_5OH = \underset{\downarrow}{\underline{MnSO_4(m-x) \cdot H_2O}} + (C_2H_5OH \cdot xH_2O)^{1)}$$

Die Kristallisation, welche im Innern des Tropfens infolge Abkühlung auftritt (wenn die Temperatur nicht zu niedrig gewesen und die Abkühlung nicht schnell genug ausgeführt worden

[1]) Dieses Schema muß natürlich nicht als Darstellungsreaktion eines „statischen" Kristallhydrats von Alkohol aufgefaßt werden; im nächsten Vortrage wird klargelegt, daß es sich hier nur um „dynamische" Verbindungen handeln kann.

ist), verändert das Wesen des Dehydratationsprozeßes, welcher sich an der Oberfläche des Tropfens abspielt, natürlich nicht.

Jetzt gehe ich zu den Niederschlagserscheinungen von Mangansulfat mit Alkohol bei Zimmertemperatur über.

Wenn man eine bei Zimmertemperatur annähernd gesättigte, wässerige Lösung von Mangansulfat-Tetrahydrat nimmt, dieser Lösung das fünffache Volumen Alkohol zugießt und das Gemisch schüttelt, so entsteht zuerst eine Emulsion von Tropfen der wässerigen Mangansulfatlösung (diese Lösung enthält etwas Alkohol) in der Alkohollösung des Mangansulfats (diese Lösung enthält ein kleines Quantum Wasser). Diese Emulsion teilt sich sehr schnell in zwei Schichten, wobei die Alkoholschicht längere Zeit wegen der sich in Suspension befindenden geringen Anzahl von Tröpfchen der wässerigen Mangansulfatlösung trübe bleibt. Nach einigen Stunden vollzieht sich die Kristallisation des Mangansulfats in der wässerigen Schicht.

Um die wässerige Schicht zu schnellem und möglichst vollkommenem Auskristallisieren zu bringen, muß man zu jeder Volumeinheit der obenerwähnten, fast gesättigten, wässerigen Lösung von Mangansulfat 10 Volumeinheiten Alkohol gießen und das Gemisch stark schütteln.

Wenn man auf dieselbe Weise mit Mangansulfatlösungen von progressiv sinkenden Konzentrationen verfährt, so erhält man Emulsionen, die sich immer langsamer abklären, und Emulsoide[1]) (Emulsionen, deren Tropfengrößen kleiner als 0,1 μ sind); bei noch größeren Verdünnungen der wässerigen Lösungen von $MnSO_4$ und noch größeren Quantitäten von Alkohol entstehen praktisch Suspensionen von Kriställchen des hydratisierten Mangansulfats; und schließlich entstehen bei äußersten Verdünnungen Suspensoide[1]) (Körnchen kleiner als 0,1 μ). So erhält man z. B. durch Zugießen von 50—10 ccm einer 50—100fach verdünnten Mangansulfatlösung zu 500 ccm Äthylalkohol[2]), von welcher bereits oben die Rede gewesen ist, nach dem Schütteln des Gemisches Suspensionen und Suspensoide mit verschiedenen Größen

---

[1]) Diese Ausdrücke sind von mir für diejenigen Klassen der Systematik von Wo. Ostwald, welche aus Teilchen kleiner als 0,1 μ bestehen, vorgeschlagen worden.

[2]) Propyl- und Butylalkohole sind für solche Versuche noch bequemer; denn die Löslichkeit von $MnSO_4 \cdot xH_2O$ in diesen Alkoholen ist noch geringer, so daß man mit noch verdünnteren Lösungen arbeiten kann.

der suspendierten Teilchen; nach 2—30 Stunden scheidet sich am Boden und an den Wänden des Gefäßes schon ein deutlich mikrokristallinischer Niederschlag aus.

So sehen Sie an dem System wässerige Mangansulfatlösung + Alkohol, daß man je nach der Konzentration der Mangansulfatlösungen, je nach den relativen Quantitäten der Lösungen und je nach der Temperatur des Alkohols auch in den beschriebenen Fällen von Ausscheidung typischer Kristalloide Niederschläge von verschiedensten Formen und von verschiedenster Struktur erhalten kann.

Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß die Tröpfchen der wässerigen Mangansulfatlösung, welche im Alkohol emulgiert sind, bei ihrer Kristallisation, nicht allzu schnelle Abkühlung vorausgesetzt, unzweifelhaft kristallinische Sphärolithe bilden. Wenn diese Tropfen sehr klein (kleiner als 0,5 μ) sind, oder wenn die Abkühlung außerordentlich schnell vor sich gegangen ist, so ist ihre Struktur in den meisten Fällen nach der Erhärtung entweder mikroskopisch undeutlich-körnig, oder es gelingt nur mittels des Ultramikroskops die feine, körnige Struktur dieser tröpfchenartigen (aus erstarrten Tröpfchen bestehenden) Bildungen festzustellen.

Nach den soeben angeführten Daten über die Niederschlagsformen des hydratisierten Mangansulfats bei dessen Ausscheidung aus wässerigen Lösungen durch Alkohol werden diese den soeben beschriebenen, qualitativ gleichen und auch dem Wesen nach identischen Erscheinungen des Niederschlagens der Gelatine und des Agar-Agars durch Alkohol aus wässerigen Lösungen klar sein.

Diese Versuche wurden unter Anwendung von in weiten Grenzen variierten Konzentrationen von Gelatine und Agar ausgeführt. Die Resultate meiner älteren Arbeiten über den Einfluß der Konzentration der Lösungen auf die Struktur der Niederschläge von Gelatine und Agar-Agar bei dem Niederschlagen dieser Stoffe durch Alkohol habe ich in drei Tabellen zusammengestellt.

Einfluß der Konzentration von Gelatine und Agar auf die Struktur ihrer Niederschläge durch Alkohol aus wässerigen Lösungen.

Es wurden gleiche Volumina von warmen, wässerigen Lösungen und Alkohol zusammengegossen. Um das Absetzen der suspendierten Teilchen bei schwachen Konzentrationen zu befördern, wurde das Gemisch zum Kochen gebracht.

Gehalt an Gelatine resp. Agar im Gemisch	Äußeres Aussehen des Gemisches und des Niederschlages	Mikrostruktur[1]) des Niederschlages	Spezielle Bemerkungen
0,1%	Opaleszierende Flüssigkeit. Nach 5 Minuten kleine Flocken in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Der Niederschlag ist flocken- resp. etwas gallertartig.	Unter dem Mikroskop zuerst feinste Teilchen, die sich in Flocken ansammeln. Deutlich körnige Struktur des Niederschlages.	Um die Niederschlagsbildung zu beschleunigen, wird das Gemisch angewärmt.
0,5%	Stark getrübte Flüssigkeit. Die Flocken sind etwas größer.	Körnige Struktur ganz deutlich.	Um ein vollkommenes Niederschlagen zu erlangen, wurde das Gemisch erwärmt und danach bei Zimmertemperatur stehen gelassen.
2,5%	Milchweiße, kaum durchscheinende Flüssigkeit. Große Flocken.	Körnige Struktur ganz deutlich.	
5%	Die eingegossenen Tropfen werden sofort weiß; da die Tropfen kleine Ströme bilden, entstehen weiße, fadenartige Flokken.	Feine punktartige Differenziation. Ziemlich häufig findet man faltenartige Struktur.	
10%	Jeder Tropfen und jedes Strömchen der in Alkohol eingegossenen Lösung wird mit einer klaren, aber sich sofort trübenden Hülle bedeckt.	Die Struktur ist noch feiner; häufig verhindert die Faltigkeit die Erkennbarkeit der punktartigen Differenziation.	

[1]) Die Untersuchung wurde wie bei dem $BaSO_4$ bei den stärksten Vergrößerungen ausgeführt. Die ultramikroskopische Untersuchung gestattet in einzelnen Fällen, wo das Mikroskop versagt, die feinkörnige Struktur festzustellen.

20%	Die eingegossenen Tropfen bedecken sich augenblicklich mit durchsichtigen Hüllen und sammeln sich am Boden, wo die Lösung im Inneren der Tropfen gelatiniert.	Vorwiegend faltige Struktur. Es ist unmöglich, die Differenziation zu erkennen.	Wenn man die gelatinierten Tropfen aus dem Alkohol nimmt, so bemerkt man, daß sie elastisch wie Kautschuk sind. (Sehr dichte Gallerte.)

Niederschläge von Gelatine und Agar aus sehr schwachen Lösungen durch große Mengen von Alkohol.

Gehalt an Gelatine u. Agar im Gemisch	Volum der eingegossenen Lösung; ihre Konzentration; Volum des Alkohols	Äußeres Aussehen des Gemisches	Mikro- und ultramikroskopische Untersuchung	Spezielle Bemerkungen
Gelatine 1 0,014%	30 ccm einer wässerigen, 0,1%igen Lösung in 300 ccm Alkohol.	Sehr schwache, bläulich-weiße Opaleszenz entsteht sofort. Erscheinung von Trübung an den Stäubchen nach 30 Minuten	Kolloide Lösungen, welche im Laufe der Zeit und mit der Erhöhung der Konzentration in Suspensionen übergehen. Die erhaltenen Niederschläge (siehe spezielle Bemerkungen) sind deutlich körnig. Die durch längeres Stehen erhaltenen Niederschläge enthalten mikroskopische Nädelchen.	Um genügend grosse Mengen Niederschläge zu erhalten, wurden die Lösungen zum Kochen gebracht; die schwächsten und die relativ viel Wasser enthaltenden Lösungen wurden bei Siedetemperatur oder auf dem Wasserbade abgedampft, wobei der verdampfte Teil durch Alkohol ersetzt wurde.
Agar 1 0,02%	75 ccm einer wässerigen, 0,1%igen Lösung in 300 ccm Alkohol	Sofort sehr schwache bläulich-weiße Opaleszenz. Entstehung von Trübung an den Stäubchen nach 20 Minuten.		
Gelatine 2 0,0033%	300 ccm einer wässerigen, 0,01%igen Lösung in 600 ccm Alkohol.	Sehr schwer sofort die Opaleszenz zu bemerken; sie ist sehr schwach in dicken Schichten. Nach 33 Stunden Opaleszenz schwach, aber ganz deutlich. Nach 24 Stunden keine besonderen Veränderungen.		
Agar 2 0,0033%	300 ccm einer wässerigen, 0,01%igen Lösung in 600 ccm Alkohol.	Nach 10 Minuten keine Opaleszenz zu bemerken. Nach 3 Std. kaum merkliche Opaleszenz. Nach 24 Stunden keine merklichen Veländrungen.		

Gelatine 3 0,0005%	500 ccm einer wässerigen, 0,001%igen Lösung in 500 ccm Alkohol.	Keine Opaleszenz zu bemerken; wenn überhaupt vorhanden, so nur außerhalb der Versuchsgrenzen.
Agar 3 0,0005%	500 ccm einer wässerigen, 0,001%igen Lösung in 500 ccm Alkohol.	Noch nach 2 Stunden keine Opaleszenz zu bemerken. Nach 24 Stunden kaum merkbare Opaleszenz.
Gelatine 4 0,00033%	Zu dem Gemisch „Gelatine 3" wurden nach 2 Tagen 500 ccm Alkohol gegossen.	Opaleszenz nicht sicher feststellbar.
Agar 4 0,00033%	Zu dem Gemische „Agar 4" wurden nach 3 Tagen 500 ccm Alkohol gegossen.	Kaum merkliche Opaleszenz.

Kolloide Lösungen, welche im Laufe der Zeit und mit der Erhöhung der Konzentration in Suspensionen übergehen.
Die erhaltenen Niederschläge (siehe spezielle Bemerkungen) sind deutlich körnig. Die durch längeres Stehen erhaltenen Niederschläge enthalten mikroskopische Nädelchen.

Um genügend grosse Mengen Niederschläge zu erhalten, wurden die Lösungen zum Kochen gebracht; die schwächsten und die relativ viel Wasser enthaltenden Lösungen wurden bei Siedetemperatur oder auf dem Wasserbade abgedampft, wobei der verdampfte Teil durch Alkohol ersetzt wurde.

Niederschläge von Gelatine und Agar aus ihren schwachen Lösungen mittels Alkohol.

Eine kochende Lösung von Gelatine oder Agar wurde nach dem Filtrieren in bis auf ca. 50—55° C erwärmten Alkohol gegossen. Die Gläser mit den erhaltenen Gemischen wurden in einen Exsikkator, auf dessen Boden K_2CO_3 gestreut wurde, gestellt.

Bezeichnung des Versuchs	Konzentration der Gelatine oder des Agars im Gemisch	Volumina und Konzentrationen der eingegossenen Lösungen; Volumina des Alkohols	Äußeres Aussehen des Gemisches; Zeiten der Entstehung der Niederschläge
Gelatine Nr. 1	0,055%	In 800 ccm C_2H_3OH ← 100 ccm einer 0,5%igen, wässerigen Lösung von Gelatine	Sofort weißlich-bläuliche Opaleszenz. (In der Durchsicht dunkelbraun.) Nach 1½ Monat kein Niederschlag bemerkbar
Gelatine Nr. 2	0,166%	In 200 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,5%igen, wässerigen Lösung von Gelatine	Sofort schleimige Trübung. Der Niederschlag hat sich nach 1½ Monaten vollkommen abgesetzt

Gelatine Nr. 3	0,026%	In 1800 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,5%igen, wässerigen Lösung von Gelatine	Sofort Opaleszenz, schwächer als Nr. 1. Nach 4 Monaten noch kein Niederschlag bemerkbar
Gelatine Nr. 4	0,066%	In 200 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,2%igen, wässerigen Lösung von Gelatine	Sofort schleimige Trübung, schwächer als Nr. 2. Niederschlag nach 1½ Monaten
Gelatine Nr. 5	0,010%	In 1800 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,2%igen, wässerigen Lösung von Gelatine	Sofort feine Opaleszenz. Nach 4 Monaten kein Niederschlag zu bemerken
Gelatine Nr. 6	0,005%	In 1800 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,1%igen, wässerigen Lösung von Gelatine	Am Anfang ist die Opaleszenz sehr schwer zu bemerken Kleiner Niederschlag nach 1½ Monaten
Agar Nr. I	0,022%	In 800 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,2%igen, wässerigen Lösung von Agar	Sehr schwache Opaleszenz. Nach 1½ Monat kein Niederschlag zu bemerken
Agar Nr. II	0,066%	In 200 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,2%igen, wässerigen Lösung von Agar	Sehr schwache, schleimige Trübung. Niederschlag nach 1½ Monaten, jedoch teilweise noch nicht abgesetzt
Agar Nr. III	0,033%	In 200 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,1%igen, wässerigen Lösung von Agar	Kaum merkliche, schleimige Trübung. Niederschlag nach 1½ Monat. Scheinbar unvollständiges Niederschlagen
Agar Nr. IV	0,005%	In 1800 ccm C_2H_5OH ← 100 ccm einer 0,1%igen, wässerigen Lösung von Agar	Opaleszenz zuerst nicht merkbar. Nach 1½ Monaten kein Niederschlag zu bemerken

Bei den Niederschlägen von Agar und Gelatine gibt es keine großen Verschiedenheiten in der Struktur, wie aus den Tabellen leicht ersichtlich ist. Diesen Tabellen kann man ferner entnehmen, daß Gelatine und Agar in denselben Niederschlagsformen erhalten werden, welche beim Ausfällen der gut löslichen und sich leicht

hydratisierenden, typischen Kristalloide (z. B. $MnSO_4$) aus wässerigen Lösungen durch Alkohol entstehen. Die Niederschlagsformen des hydratisierten Mangansulfates, welche bei niedrigen Temperaturen erhalten wurden, sind in bezug auf ihre Struktur mit den entsprechenden Niederschlagsformen der Gelatine und des Agars identisch. Ja, noch mehr: es ist sehr schwer, aus Gelatine oder Agar bei gewöhnlichen Temperaturen solche körnige Niederschläge zu erhalten, daß man aus der Form der Körner auf Mikrokristalle schließen könnte; genau dieselben Schwierigkeiten kommen auch bei den Niederschlägen des hydratisierten Mangansulfats bei sehr niedrigen Temperaturen vor.

Wie es keine Schwierigkeiten bietet, aus einer Suspension bzw. einem Suspensoid von festen Teilchen des hydratisierten Mangansulfats durch Zufügen von Wasser oder durch Temperaturveränderung eine Emulsion bzw. ein Emulsoid von Tröpfchen einer wässerigen Lösung dieses Sulfats zu erhalten, so ist es ebenso leicht, durch Veränderung derselben Faktoren von den Suspensionen bzw. Suspensoiden fester Teilchen von Gelatine oder Agar zu Emulsionen oder Emulsoiden von Tröpfchen einer wässerigen Lösung derselben Stoffe gelangen. Aus den Daten der Tabelle sieht man, daß man Suspensionen oder Suspensoide dieser Stoffe mit charakteristischer Opaleszenz erhält, wenn man zu großen Volumina von erwärmtem Alkohol schwache, wässerige Lösungen von Gelatine oder Agar (auf 1 Volum der Lösung 6 Volumina Alkohol) zugießt. Wenn man zu derartigen, frisch angefertigten Suspensionen bei Temperaturen etwa von 100° C Wasser gibt (auf 1 Vol. ca. 3 Vol. Wasser, wenn ursprünglich 1 Vol. wässeriger Lösung durch 6 Vol. Alkohol verdünnt war), so verschwindet die charakteristische Opaleszenz, wobei sie durch eine nicht weniger charakteristische, schleimige Trübung, welche von der Entstehung einer Emulsion herrührt, ersetzt wird. Bei einer 0,8 proz. Gelatinesuspension ist es durch langsames Zufügen von warmem Wasser (über 50° C) zur angewärmten Suspension gelungen, diese Tröpfchen bis auf solche Größen anwachsen zu lassen, daß sie mit unbewaffnetem Auge leicht sichtbar waren.

Man muß noch bemerken, was für das Niederschlagen von Mangansulfatlösungen ebenso wie von Gelatine- und Agarlösungen mit Alkohol gilt, daß sich in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen von Alkohol und Wasser, von den Konzentrationen der niederzuschlagenden Stoffe und von der Temperatur noch

Zwischensysteme bilden, welche sich zwischen die Suspensionen oder Suspensoide und die Emulsionen (oder Emulsoide) einreihen.

Auf welche Weise ließen sich unzweifelhaft-mikrokristallinische oder groß-kristallinische Niederschläge solcher Stoffe wie Gelatine oder Agar herstellen?

Um diese Frage zu beantworten, muß man sich zuerst klar machen, auf welche Weise dasselbe für Mangansulfat durch Niederschlagen seiner wässerigen Lösungen mit Alkohol bei niedrigen Temperaturen zu erreichen ist. Vor allen Dingen haben wir zwei Niederschlagsformen des hydratisierten Mangansulfats zu beachten: die Niederschläge, welche aus Emulsionen entstehen, das ist die erste Form, und die Niederschläge, die aus feinen Suspensionen entstehen, das ist die zweite Form.

Die Niederschläge der ersten Form bestehen aus erstarrten Tropfen von verschiedenen Größen und von verschiedener Struktur. Die Niederschläge der zweiten Form bestehen aus sehr feinen Körnern, deren Form wegen ihrer kleinsten Dimensionen sich nicht feststellen läßt.

Um aus den ersten Niederschlägen deutlich kristallinische Bildungen zu erhalten, ist es vor allen Dingen wesentlich, die Versuche in der Weise anzustellen, daß sich genug große Mikrotropfen bilden, und daß diese so langsam wie möglich erstarren. Wenn man das Gebiet der niedrigen Temperaturen verläßt, ist es begreiflicherweise gar nicht schwer, solche Bedingungen für die Mangansulfatlösungen herzustellen.

Die Tropfen der Emulsion vereinigen sich, solange sie noch flüssig sind, leicht miteinander zu größeren Tropfen; wenn nun diese größeren Tropfen langsam erstarren, so bilden sie einige Kriställchen; wenn die Abkühlung schneller vor sich gegangen ist, so werden aus den Tropfen mehr oder weniger regelmäßige, radiale Gebilde entstehen (Sphärolyte); sollte die Abkühlung noch schneller fortschreiten, so zeigen die erstarrten Tropfen unter dem Ultramikroskop nur eine sehr feine, körnige Struktur, welche dadurch wahrnehmbar ist, daß die Tropfen wie von einem leuchtenden Nebel durchdrungen erscheinen.

Es wird wiederum beim Mangansulfat gar nicht schwer, die Niederschläge der zweiten Form in körnige, deutlich-mikrokristallinische überzuführen, wenn man von niedrigen Temperaturen zu höheren übergeht. Aus den Beispielen am $BaSO_4$, Aluminiumhydroxyd usw. ist bereits hervorgegangen, daß man durch Er-

höhung der Löslichkeit den Übergangsprozeß von einem sehr feinkörnigen Niederschlage zu einem deutlich kristallinischen ganz wesentlich beschleunigen kann.

Da in dem gegebenen Fall die Erhöhung der Temperatur die Löslichkeit befördert, so wird dadurch auch der Übergang des feinkörnigen Niederschlages des hydratisierten Mangansulfats in bedeutendem Grade beeinflußt. Es wurden zwei ähnliche Versuche mit zwei Arten von Gelatine- und Agar-Niederschlägen angestellt und die folgenden Resultate erhalten, welche die Mikrophotographien, Abb. 68—71, wiedergeben. Wenn man für den Versuch einen feinkörnigen Niederschlag von Gelatine oder Agar nimmt, welcher aus wässerigen Lösungen mittels eines relativ kleinen Quantums von Alkohol erhalten worden ist und diesen Niederschlag unter der Lösung, die ihn ausgeschieden hat, bei ca. 50° (resp. 70° C) liegen läßt, so entstehen durch Verkuppelung kleinster Tropfen und Körner große Tropfen einer zähen, wässerigen Lösung von Gelatine oder Agar. Durch Abkühlen solcher Lösungen mit aus Mikrotropfen bestehenden Niederschlägen auf Zimmertemperatur werden die Mikrotropfen zum Erstarren gebracht.

Bei der ultramikroskopischen Untersuchung erscheinen diese Sphärolithe wie mit einem leuchtenden Nebel durchdrungen, genau wie die Sphärolythe der erstarrten Mangansulfatlösung.

Abb. 68 und 69 zeigen Ultramikrophotographien der beim Abkühlen erstarrten Sphärolythtropfen von Gelatine mit dem charakteristischen, leuchtenden Nebel innerhalb derselben. Die Vergrößerung ist ca. 2000fach (Objektiv 3 mm, Komp. Okular 18, Abstand der Mattscheibe vom Okular ca. 20 mm); dieser Niederschlag besteht wirklich aus Kugeln (Tropfen-Sphärolythen), und auch der leuchtende Nebel, welcher diese Kugeln durchdringt, ist auf beiden Aufnahmen, die ich Ihnen demonstriere, deutlich sichtbar.

Wenn man den Objektträger mit den Sphärolith-Tropfen der Gelatine oder des Agars in öfter gewechselten absoluten Alkohol und danach in absoluten Äther bringt (letzterer wird nachher durch Verdampfung im Exsikkator entfernt), so vollzieht sich ein Dehydratationsprozeß, und die feinkörnige Struktur der Sphärolyte tritt deulicher hervor.

Ein ganz anderer Vorgang findet statt, wenn man einen feinkörnigen Niederschlag, der durch Erwärmen (evtl. durch spontanes Ausscheiden im Laufe der Zeit) aus Suspensionen (oder Suspen-

Abb. 68.

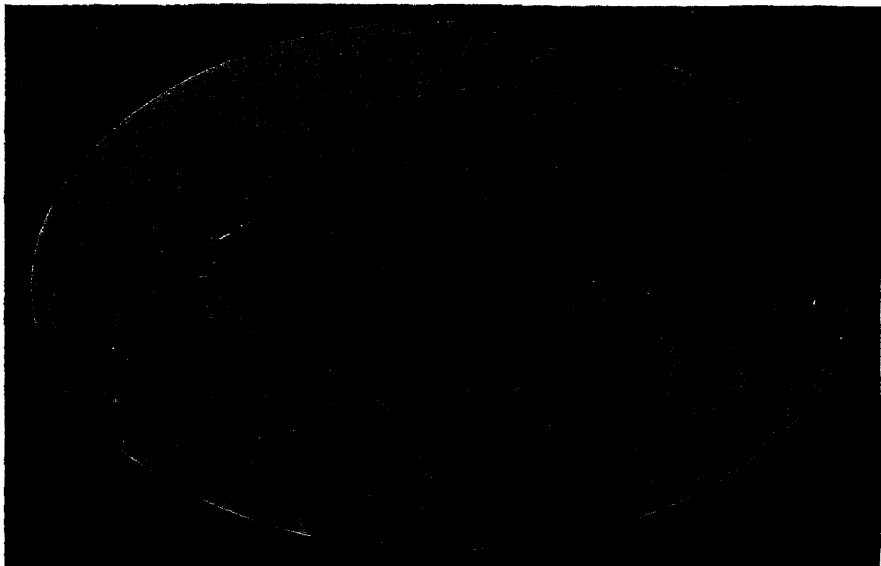



Abb. 69.

soiden) von Gelatine oder Agar dargestellt wurde, welche durch Zufügung von relativ größeren Quantitäten Alkohol zur wässerigen Lösung erhalten wurden, längere Zeit unter der Lösung, die diesen Niederschlag ausgeschieden hat, mit einem großen, zuweilen dem absoluten Alkohol nahe kommenden Alkoholgehalt bei 50° resp. 70° C liegen läßt.

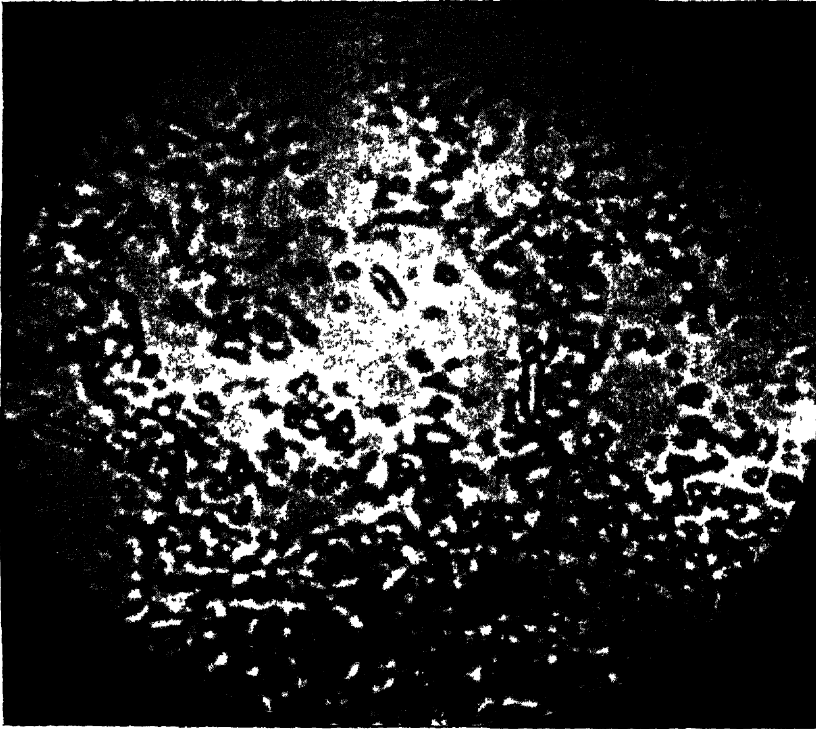



Abb. 70.

Ungefähr nach 3 Wochen gehen diese feinkörnigen Niederschläge nicht in große Mikrotropfen, sondern in Formen über, welche Abb. 70 an Gelatine und Abb. 71 an Agar zeigt.

Dieselben Niederschlagsformen werden durch Niederschlagen von sehr schwachen Gelatine- oder Agarlösungen mittels großer Mengen Alkohol (die Konzentrationen von Gelatine und Agar bewegten sich im allgemeinen in Tausendstel und Zehntausendstel Prozent) und durch Kochen oder Erwärmen bei stetigen Nachfüllen der abgedampften Flüssigkeit mit absolutem Alkohol erhalten.

Wie man aus den Aufnahmen sieht (Vergrößerung ca. 2000 fach, Objektiv 3 mm, Okular 18, Abstand der Mattscheibe vom Okular ca. 20 cm), befinden sich mitten im feinkörnigen Niederschlage deutliche Nadeln (Stäbchen); für Agar sind sie bedeutend größer als für Gelatine.

Bei der Besprechung des temperatur-reversiblen kolloiden Zu-

Abb. 71.

standes wird eingehender der Mechanismus der Bildung dieser Nadeln besprochen werden und noch eine Reihe Mikro- und Ultramikrophotographien von Gelatine- und Agar-Niederschlägen, welche den Mechanismus dieser Prozesse zeigen, gegeben werden.

Als besonders wichtig ist hier die Tatsache zu betonen, daß dieselben Erscheinungen und dieselben Niederschlagsformen auch bei dem Niederschlagen von Mangansulfat — dieses „typischen" Kristalloids — (und auch einer unbegrenzten Zahl anderer Stoffe) aus wässerigen Lösungen durch Alkohol bei mittleren und niedrigen Temperaturen vorkommen; nur ist es bei den wässerigen Lö-

sungen des Mangansulfats unvergleichlich leichter, die Prozesse zu regulieren.

Ich bedauere sehr, nicht in der Lage zu sein, die Mikrophotographien der Niederschläge von hydratisiertem Mangansulfat, die bei niedrigen Temperaturen erhalten werden, demonstrieren zu können; denn mit einem Mikroskop von gewöhnlicher Konstruktion ist es nicht nur sehr schwer, bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten, sondern auch unmöglich, photographische Aufnahmen zu machen. Es ist deswegen unmöglich, weil die Vorderlinse des Objektivs sich wegen der Abkühlung bald mit einem Anflug kleiner Tröpfchen von kondensierter Luftfeuchtigkeit bedeckt. Ich hoffe aber, daß es mir dennoch gelingen wird, auch diese Schwierigkeit[1]) zu überwinden und früher oder später parallele Tafeln von Mikro- und Ultramikrophotographien der entsprechenden Niederschlagsformen von Gelatine und Agar und von hydratisiertem Mangansulfat veröffentlichen zu können.

Wie bereits oben erwähnt, findet beim Niederschlagen der wässerigen Lösungen von Gelatine und Agar wie auch der wässerigen Lösungen von Mangansulfat mit Alkohol ein Dehydratationsprozeß statt.

Bei dem Niederschlagen von wässerigen Mangansulfatlösungen mit Alkohol (z. B. bei 50° C und höher) wird schon das Monohydrat $MnSO_4 \cdot H_2O$ erhalten, und wahrscheinlich findet bei dem

---

[1]) Für die Arbeit bei niedrigen Temperaturen muß sich im Inneren des Mikroskop-Tubus wie auch in der Nähe vom Objektiv vom Beleuchtungskondensor Phosphorsäure-Anhydrid oder ein anderer, stark Feuchtigkeit absorbierender Stoff befinden.

Um die Luft in der Umgebung des Objektivs zu trocknen, muß man auf das Objektiv an der Stelle, wo es angeschraubt wird, einen Zylinder (am besten aus schwarzem Ebonit oder aus oxydiertem Metall) aufsetzen, der an einem Ende entweder mit einem weichen Kautschuk-Ring oder mit einem beweglichen, gleichfalls zylindrischen Teile versehen sein muß, damit sich das Objektiv auf den Fokus stellen läßt; in diesen Zylinder, welcher mit einem Ende auf dem Objektträger steht, muß der wasseraufnehmende Stoff hineingebracht werden.

Es ist überhaupt bei der mikroskopischen Beobachtung zu empfehlen, solche Zylinder auf das Objektiv aufzusetzen, denn sie schützen das Präparat vor dem von oben einfallendem Licht.

Es wäre auch von großer Wichtigkeit, das Ultramikroskop so zu konstruieren, daß d a u e r n d e ultramikroskopische Beobachtungen bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. bei —80—100° C ermöglicht würden. Sehr viele Fragen von hervorragendem Interesse könnten durch derartige Beobachtungen aufgeklärt werden.

Niederschlagen mit Alkohol bei höheren Temperaturen eine vollkommene Dehydratation statt.

Das Lösen der dehydratisierten oder teilweise dehydratisierten Stoffe, besonders wenn dieselben in der Form von großen Kristallen genommen werden, vollzieht sich zuweilen z. B. bei $MgSO_4 \cdot H_2O$, dem Kieserit, ziemlich langsam, so daß man sogar von einer geringen Löslichkeit z. B. der $MgSO_4 \cdot H_2O$-Kristalle in kaltem Wasser sprechen kann. Einige wasserfreie Salze, z. B. $Fe_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, das violette $CrCl_3$ sind sogar praktisch in Wasser unlöslich, wenn sie in großen Kristallen erscheinen[1]).

Was sind nun die Eigenschaften der mehr oder weniger dehydratisierten Gelatine- und Agar-Niederschläge[2])?

Gelatine und Agar, welche durch Niederschlagen aus schwachen, wässerigen Lösungen dieser Stoffe mittels großer Mengen von Alkohol erhalten wurden, z. B. die oben beschriebenen Niederschläge, welche Nadeln enthielten, und auch die sphärolithischen Niederschläge dieser Stoffe, welche durch längeres Liegen in Alkohol und durch längeres Trocknen nach der Behandlung mit Äther dehydratisiert wurden, quellen auf und lösen sich äußerst langsam in Wasser. Diese Niederschläge quellen nicht auf und lösen sich nicht im Laufe solcher Zeiträume, welche für das Aufquellen und das Lösen der gewöhnlichen Gelatinepräparate erforderlich sind, wenn ihre Dehydratation wirklich so weit wie nur möglich vollendet ist.

---

[1]) Schon während der Untersuchung des $Mn(CNS)_2 \cdot x \cdot H_2O$ (in den Jahren 1903—1906) hat eine gewisse Langsamkeit der Auflösung (Hydratation) von Kristallen wasserfreier Salze, wenn diese Kristalle relativ groß sind, meine Aufmerksamkeit erregt, und es war später interessant, das $CrCl_3$ mittels meiner mechanischen Methode (siehe unten) zur Gewinnung hoch-disperser Systeme einer Untersuchung zu unterwerfen, um festzustellen, inwiefern die Zerkleinerung auf die Hydratation und die Erhöhung der Löslichkeit dieses Stoffes wirkt. Ein positives Resultat ist sicher, es fehlte nur die Zeit, um die Richtigkeit dieser Vermutungen durch Versuche zu bestätigen.

Auf meinen Vorschlag führte Herr B. P. Pentegow diese Versuche mit $CrCl_3$ aus, und es erwies sich, daß, wie erwartet, die Löslichkeit des $CrCl_3$ durch mechanische Zerkleinerung um das Mehrfache (ca. 1000fache) erhöht wurde.

[2]) P. P. von Weimarn, „Über die Löslichkeit der kristallinischen Gelatine und Agar im Wasser und über den Mechanismus des Lösens und Koagulierens der hochmolekularen Stoffe im allgemeinen". Vortrag vor der Russ. Chem. Ges., 4. April 1913. Ein kurzes Referat über diesen Vortrag ist im Journal der Russ. Chem. Ges., Bd. **45**, 652 (1913) erschienen.

Ich werde ein anschauliches Beispiel anführen. Ein sphärolithischer Gelatineniederschlag G. Nr. 3, welcher über 1 Jahr in einer Lösung von über 90% Alkohol gelegen hat, wonach er einer anhaltenden Behandlung mittels Alkohol und Äther unterworfen wurde und noch über 1 Jahr im Exsikkator über konzentrierter H_2SO_4 verwahrt wurde (im ganzen befand sich dieser Niederschlag 32 Monate unter dehydratisierenden Einwirkungen), wurde im destillierten Wasser der Aufquellung unterworfen.

In dehydratisiertem Zustande wog der Niederschlag 0,2 g. Nach 8tägigem Liegen unter Wasser war der Niederschlag sehr wenig gequollen, und um ihn in 2 Liter destilliertem Wasser aufzulösen, mußte man ihn 4 Stunden lang auf dem Wasserbade bei 75—80° C erwärmen und nachher noch 2 Stunden stark kochen. Während dieses ungewöhnlich langdauernden Lösens unter Erwärmung ist der Niederschlag teils in β-Gelatine übergegangen, was durch Ausscheidung der β-Gelatine mittels Alkohol und durch Versuche, die erhaltenen Niederschläge in Wasser[1]) zu lösen, nachgewiesen wurde. Dieser letztere Stoff (β-Gelatine) löste sich gut und leicht in kleinen Volumina Wasser.

Wie die nadeligen zeichnen sich auch die sphärolithischen Niederschläge von Gelatine und Agar durch große Reinheit im Sinne der Abwesenheit von anorganischen Beimengungen aus.

Die erhaltenen Präparate von Gelatine standen nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften z. B. in bezug auf das Anfeuchten den reinen Kaseinpräparaten, welche von T. Brails-

---

[1]) Den Anlaß zu der Ausführung dieser Arbeit habe ich dem Skeptizismus meines Freundes Prof. Dr. Wo. Ostwald zu verdanken.

Nachdem meine Schrift über die Kristallisation von Agar und Gelatine in russischer Sprache erschienen war, sollte diese auch in der „Kolloid.-Ztschr." veröffentlicht werden, wozu Prof. Wo. Ostwald das deutsche Manuskript am 9. Nov. 1910 erhielt. Als Wo. Ostwald von dessen Inhalt Kenntnis genommen hatte, teilte er mir mit, daß mein Artikel sicher zu einer scharfen Kritik Anlaß geben würde, und daß der entstandene, nadelige Niederschlag möglicherweise für anorganische, schwerlösliche Beimengungen gehalten werden könnte; darum gab er mir den Rat, den Niederschlag einer Untersuchung durch Quellenlassen, Lösen usw. zu unterwerfen. Schon der erste Versuch wies die schwere Löslichkeit der Niederschläge nach, was die Vermutungen von Wo. Ostwald gewissermaßen zu bestätigen schien, wenigstens dem Äußeren nach. Dann habe ich aufs neue ganz auf dieselbe Weise dieselben Niederschläge von Gelatine und Agar hergestellt, aber in relativ größeren Quantitäten (ca. 0,5 g), und auf Grund der Untersuchung dieser Niederschläge bin ich zu der festen Überzeugung gekommen, daß sie wirklich Niederschläge von dehydratisierter Gelatine und Agar waren.

ford Robertson[1]) hergestellt wurden, sehr nahe. Dieser Forscher hat sich sehr viel Mühe gegeben, um wirklich vollkommen wasserfreies Kasein darzustellen. „Ich habe nachgewiesen" — so schreibt T. Brailsford Robertson — „daß das auf diese Weise hergestellte Kasein die Eigenschaften eines wirklich reinen Produktes besitzt; es ist in destilliertem Wasser mit Ausnahme von minimalen Spuren der an dem Präparate haftenden fremden Stoffe unlöslich." Und weiter: „ein sorgfältig angefertiges Kasein taucht im Wasser auf und feuchtet sich sehr schwer an".

So sind also diese Nadeln enthaltenden Niederschläge des Alpha-Glutins (Gelatine) und des Delta-Galaktans (Agar) feinkörnige, nadelartige, mikrokristallinische Niederschläge von dehydratisiertem[2]) Alpha-Glutin und Delta-Galaktan.

Das von S. J. Levites hergestellte Präparat von Gelatine ist nicht genügend dehydratisiert gewesen. Was das von S. J. Levites hergestellte Präparat von Agar anbelangt, so stand es einer möglichst vollen Dehydratation sehr nahe. Deswegen löste sich dieses Präparat von Agaı nur in heißem, fast kochendem Wasser.

Über das Lösen und über Kristallisieren von hydratisierter Gelatine und Agar aus ihren wässerigen Lösungen werden die nötigen Angaben in demjenigen Teile des Vortrages, in welchem der temperatur-reversible kolloide Zustand behandelt wird, gemacht werden.

Man darf also annehmen, daß auch die hochmolekularen, organischen Stoffe unter entsprechenden physikalisch-chemischen Bedingungen gleich den anorganischen Stoffen Niederschläge von den verschiedensten Formen bilden können. Dabei sind auch die mikrokristallinischen, nadelförmigen Niederschläge mit eingeschlossen.

§ 26. Über die Grenzen zwischen verschiedenen Zustandsformen der Materie. Über Niederschlagsbildung aus äußerst kleinen Volumina.

Nachdem die Niederschlagserscheinungen von Bariumsulfat, Aluminiumhydroxyd, Kupferchlorid, Natriumchlorid, hydratisiertem Mangansulfat, Alpha-Glutin und Delta-Galaktan besprochen wurden,

---

[1]) Zitiert nach der russischen Übersetzung der Arbeit von T. Brailsford Robertson, „Die Eiweißstoffe", S. 18. St. Petersburg 1913. Bücherverlag „Der Naturforscher".

[2]) In diesem Falle sind diese Präparate zweifelsohne wasserfrei, da dieses mittels Alkohol und durch Trocknen entfernt wurde.

wird gewiß bei manchem die Frage auftauchen, weshalb die feinkörnigen Niederschlagsformen als „amorph" bezeichnet wurden; denn es ist ja ganz klar, daß diese „amorphen" Niederschlagsformen nichts anderes als eine unmittelbare Fortsetzung der mikrokristallinischen sind.

Seien wir uns der Tatsache bewußt, daß alle Hilfsmittel, die unser Sehorgan verstärken, wie Lupe und Mikroskop diese Wirkung nur in gewissen Grenzen leisten können; wenn ein Kriställchen auch noch so ideal regelrecht kristallographisch ausgebildet ist, sich aber seinen Dimensionen nach außerhalb dieser Grenzen befindet, so kann seine Form mit dem Mikroskop nicht festgestellt werden. Es wäre aber durchaus unlogisch, auf Grund der einzigen Tatsache, daß das Mikroskop versagt, die Richtigkeit der Kristallform bei den angegebenen Dimensionen festzustellen, zu behaupten, daß ein Kriställchen aufgehört hat, Kriställchen zu sein oder, was eigentlich dasselbe wäre, ein Postulat aufzustellen, daß alle körnigen Niederschläge, deren Körner so klein sind, daß ihre Form mittels des Mikroskopes nicht festzustellen ist, schon „eo ipso" als Vertreter eines „besonderen" amorphen Zustandes zu betrachten sind. Wer nach dem bisher Dargelegten auf diesen Gedanken kam, hätte durchaus Recht; denn es wäre ja wirklich absurd und unwissenschaftlich anzunehmen, daß eine fakultative Grenze, die durch die Wirksamkeit des modernen Mikroskopes aufgestellt ist, der wirklichen Grenze, welche die Natur zwischen den „kristallinischen" und den „amorphen" Zustandsformen der Materie gezogen hat, genau entspricht.

Aber jeder Schluß, der nicht auf Grund einer unmittelbaren Erfahrung gezogen wird, so logisch konstruiert er auch erscheinen mag, ist, vom rein experimentellen Standpunkte aus gesehen nicht mehr als eine Extrapolation. Da der kristallinische Zustand außer der Regelmäßigkeit der Formen auch andere und dabei noch charakteristischere und beständigere Eigenschaften besitzt, so ist es in diesem Falle nicht einmal notwendig, von Extrapolationen Gebrauch zu machen; denn es steht, um die Kristallinität oder die „Vektorialität" der Körner nachzuweisen, der direkte, experimentelle Weg auch in den Fällen offen, wo die Korngrößen außerhalb der Auflösungsgrenzen des modernen Mikroskopes liegen.

Etwas später wird eine Beschreibung dieser experimentalen Beweise gegeben werden, jetzt aber soll die Niederschlagsbildung

in sehr kleinen Volumina[1]) der reagierenden Lösungen erörtert werden. Dieser spezielle Fall der Bildung der Niederschläge wird mit besonderer Nachdrücklichkeit die logische Unhaltbarkeit der Annahme erweisen, daß die Grenzen unserer durch Mikroskop und Ultramikroskop vervielfachten Sehkraft zugleich auch die Grenzen sind, welche die Natur zwischen der kristallinischen und der amorphen und zwischen der amorphen und der kolloiden Zustandsform der Materie aufgestellt hat.

Aus den oben angeführten, experimentellen Daten geht bereits der Einfluß der Volumina der reagierenden Lösungen auf die Größe der Kristalle hervor. Man wird sich gewiß erinnern, daß in einigen der oben betrachteten Fällen die Niederschlagsteilchen nur deswegen nicht bis zu deutlichen Mikrokristallen gewachsen waren, weil in dem vorrätigen Volumen der Lösungen sich nicht genug Stoff befand, um durch gleichmäßige Verteilung auf alle Teilchen diese zu deutlichen Mikrokristallen auszubilden.

Nehmen wir einen anderen extremen Fall. Wenn man einen großen Tropfen einer bei etwa 80° C gesättigten Natriumchlorid-Lösung, welcher z. B. das ganze Gesichtsfeld des Mikroskops bei sehr hohen Vergrößerungen einnimmt, auf den Objektträger des Mikroskops bringt und diesen Tropfen z. B. bis zu gewöhnlicher Zimmertemperatur, etwa 15—20° C, abkühlt, so kann man sich durch mikroskopische Untersuchung überzeugen, daß sich in diesem Tropfen Mikrokriställchen ausgeschieden haben. Es ist ohne weiteres klar, daß man aus einem Tropfen von der angegebenen Größe nicht einen NaCl-Würfel, z. B. mit Kanten von 1 cm, bekommen kann, aus dem einfachen Grunde, weil in unserem Tropfen nicht genug NaCl vorhanden ist.

Jetzt nehmen wir Tropfen von immer kleineren Dimensionen von derselben, bei 80° C gesättigten NaCl-Lösung, und nachdem durch Abkühlen ein Auskristallisieren hervorgerufen wurde, wiederholen wir denselben Vernunftschluß, der soeben gezogen wurde: bei der Verminderung des Durchmessers des Tropfens ist es unmöglich, NaCl-Würfel mit Kanten von 1 mm, 0,1 mm, 0,001 mm usw. zu erhalten, aus dem einfachen Grunde, weil sich in der Lösung

---

[1]) P. P. von Weimarn, „Über die Erhaltung von Solen und von Gallerten von gut löslichen Stoffen, ohne die Lösungsfähigkeit des Lösungsmittels zu verändern". Vortrag vor der Russ. Chem. Ges. am 5. Okt. 1907. Das Referat ist auf S. 1446—47 des Journ. der Russ. Chem. Ges., Bd. **39** (1907) und in der „Koll.-Ztschr.", Bd. **2**, 230 (1908) erschienen.

wird gewiß bei manchem die Frage auftauchen, weshalb die feinkörnigen Niederschlagsformen als „amorph" bezeichnet wurden; denn es ist ja ganz klar, daß diese „amorphen" Niederschlagsformen nichts anderes als eine unmittelbare Fortsetzung der mikrokristallinischen sind.

Seien wir uns der Tatsache bewußt, daß alle Hilfsmittel, die unser Sehorgan verstärken, wie Lupe und Mikroskop diese Wirkung nur in gewissen Grenzen leisten können; wenn ein Kriställchen auch noch so ideal regelrecht kristallographisch ausgebildet ist, sich aber seinen Dimensionen nach außerhalb dieser Grenzen befindet, so kann seine Form mit dem Mikroskop nicht festgestellt werden. Es wäre aber durchaus unlogisch, auf Grund der einzigen Tatsache, daß das Mikroskop versagt, die Richtigkeit der Kristallform bei den angegebenen Dimensionen festzustellen, zu behaupten, daß ein Kriställchen aufgehört hat, Kriställchen zu sein oder, was eigentlich dasselbe wäre, ein Postulat aufzustellen, daß alle körnigen Niederschläge, deren Körner so klein sind, daß ihre Form mittels des Mikroskopes nicht festzustellen ist, schon „eo ipso" als Vertreter eines „besonderen" amorphen Zustandes zu betrachten sind. Wer nach dem bisher Dargelegten auf diesen Gedanken kam, hätte durchaus Recht; denn es wäre ja wirklich absurd und unwissenschaftlich anzunehmen, daß eine fakultative Grenze, die durch die Wirksamkeit des modernen Mikroskopes aufgestellt ist, der wirklichen Grenze, welche die Natur zwischen den „kristallinischen" und den „amorphen" Zustandsformen der Materie gezogen hat, genau entspricht.

Aber jeder Schluß, der nicht auf Grund einer unmittelbaren Erfahrung gezogen wird, so logisch konstruiert er auch erscheinen mag, ist, vom rein experimentellen Standpunkte aus gesehen nicht mehr als eine Extrapolation. Da der kristallinische Zustand außer der Regelmäßigkeit der Formen auch andere und dabei noch charakteristischere und beständigere Eigenschaften besitzt, so ist es in diesem Falle nicht einmal notwendig, von Extrapolationen Gebrauch zu machen; denn es steht, um die Kristallinität oder die „Vektorialität" der Körner nachzuweisen, der direkte, experimentelle Weg auch in den Fällen offen, wo die Korngrößen außerhalb der Auflösungsgrenzen des modernen Mikroskopes liegen.

Etwas später wird eine Beschreibung dieser experimentalen Beweise gegeben werden, jetzt aber soll die Niederschlagsbildung

gehabt hat, so wird man bei der Ausführung der Reaktion in sehr kleinen Tröpfchen im besten Falle nur ultramikroskopische Teilchen sehen.

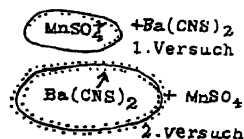
§ 27. Über die sogenannten „Verunreinigungen" (Adsorptionen) der Niederschläge. Selbstreinigung und Selbstkornvergrößerung der Niederschläge im Laufe der Zeit.

Meine Herren! Es ist bereits bekannt, daß die Niederschlagsformen und die Korngrößen der Niederschläge durch folgende Faktoren beeinflußt werden: durch die Konzentration C der reagierenden Lösungen, die Löslichkeit L des niederzuschlagenden Stoffes, die Volumina V der reagierenden Lösungen und die Zeit t.

Um einen ganz richtigen Begriff über den Einfluß der Zeit t zu bekommen, muß etwas über die sog. „Verunreinigungen" (Adsorptionen) der Niederschläge gesagt werden; denn diese Verunreinigungen spielen eine sehr wichtige Rolle bei den Veränderungen, welche sich im Laufe der Zeit in den verschiedenen Niederschlagsformen[1]) vollziehen.

Wir beginnen mit den großzelligen Gallerten. Wir nehmen zuerst an, daß die $MnSO_4$-Lösung zu der $Ba(CNS)_2$-Lösung gegossen wird (I. Versuch) und dann umgekehrt (II. Versuch).

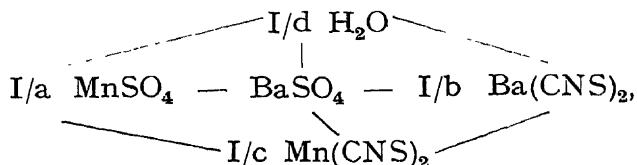
$MnSO_4$ $+Ba(CNS)_2$
1. Versuch
$Ba(CNS)_2$ $+ MnSO_4$
2. Versuch

Für jeden Versuch ist eine Tropfenzelle schematisch aufgezeichnet worden. Die schwarze Linie stellt das Zellwändchen vor; die punktierten Linien bezeichnen die dem Zellwändchen nächstliegenden Schichten der äußeren und der inneren reagierenden Lösungen.

Wenn ich nur die sich unmittelbar anschließenden, dünnsten Schichten beider reagierenden Lösungen in Betracht ziehe, so wird

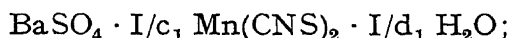
---

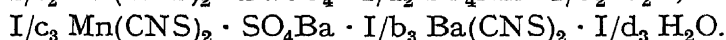
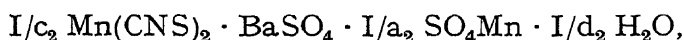
[1]) Über den Einfluß dieser „Verunreinigungen" oder „Adsorptionen" auf den Verlauf des Niederschlagens, auf die Niederschlagsform und auf die Beständigkeit der kolloiden Lösungen s. P. P. von Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **38**, „Der kolloide Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie" (3. Mitteilung) 6. April 1906, 650 (1906) und die nachfolgenden Mitteilungen für 1906 und 1907; Nachr. d. St. Petersb. Berginstit. Bd. **1**, 255 (Dissertation, 1908); Kolloid-Ztschr. Bd. **2**, 206 (1908); Bd. **4**, 252—256 (1909); Bd. **6**, 32 ff. (1910) usw. —

Kolloidchem. Beihefte Bd. **1**, 411—412; Bd. **4**, 97, 117 (1912) u. and. Stellen; Grundzüge der Dispersoidchemie, 15—20, 97—98 (1911); Gedenkbook aangeboden aan J. M. van Bemmelen, 50—54 (1910); Zschr. f. physik. Chem. **56**, 225, 230 (1911).

sich die Zusammensetzung dieser Wändchen für beide Versuche schematisch wie folgt ausdrücken lassen[2]):

denn das gallertartige Häutchen wird zugleich vom Wasser und vom zweiten Reaktionsprodukte [$Mn(CNS)_2$] durchdrungen.

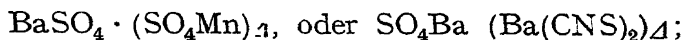
Auch bei sehr starkem Umrühren der zelligen Gallerte zwecks Bildung eines feinkörnigen, flockigen Niederschlags (die Flocken sind abgerissene Stücke der Zellenwändchen) kann die Reaktion nicht vollkommen zu Ende gebracht werden; denn es ist unmöglich, bloß durch mechanisches Umrühren in die feinsten Poren der Niederschlagsflocken einzudringen, um die mit dem Niederschlage umhüllten Teilchen der $MnSO_4$-Lösung zu vollständigem Reagieren mit den gleichfalls mit Niederschlag umhüllten Teilchen der $Ba(CNS)_2$-Lösung zu zwingen. Jedenfalls werden die Werte der Größen a und b in der oben angeführten schematischen Formel durch mechanisches Umrühren sehr stark vergrößert. Je nachdem die Körner des flockigen Niederschlags größer werden, wird die Reaktion im Laufe der Zeit, vollständig zu Ende gebracht, und wenn keine Überschüsse der Komponenten anwesend waren, kann die Zusammensetzung des Niederschlags durch folgendes Formelschema ausgedrückt werden:

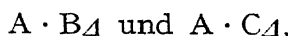
$$BaSO_4 \cdot I/c_1\, Mn(CNS)_2 \cdot I/d_1\, H_2O;$$

wenn Komponenten im Überschusse anwesend waren, wird sich das Schema entsprechend verändern:

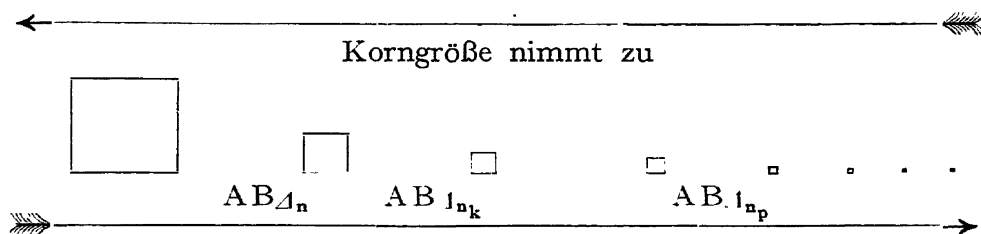
$$I/c_2\, Mn(CNS)_2 \cdot BaSO_4 \cdot I/a_2\, SO_4Mn \cdot I/d_2\, H_2O,$$
$$I/c_3\, Mn(CNS)_2 \cdot SO_4Ba \cdot I/b_3\, Ba(CNS)_2 \cdot I/d_3\, H_2O.$$

Um den Gebrauch dieses komplizierten Formelschemas zu vermeiden, kann man, ohne die Richtigkeit der weiteren Deduktionen auch im geringsten zu beeinträchtigen, sich mit der Annahme begnügen, daß man nur mit einer einzigen Art dieser „Verunreinigungen" zu tun hat, und die Schemata auf folgende Weise umschreiben:

---

[2]) P. P. v. Weimarn, Dissertation, Nachr. d. St. Petersb. Berginstit. **1**, 255 (1908); Kolloid-Ztschr. **8**, 327—328 (1908).

$$BaSO_4 \cdot (SO_4Mn)_\Delta, \text{ oder } SO_4Ba\ (Ba(CNS)_2)_\Delta;$$

oder man kann noch einfacher das $BaSO_4$ durch A, das SO_4Mn durch B und das $Ba(CNS)_2$ durch C bezeichnen:

$$A \cdot B_\Delta \text{ und } A \cdot C_\Delta,$$

und sich mit der Betrachtung nur des einen Ausdrucks, z. B. $A \cdot B_\Delta$ [1]), befassen.

Stellen Sie sich eine Reihe von Niederschlägen eines festen Stoffes A, welche sich bei Reaktionen verschieden konzentrierter Lösungen ausgeschieden haben und darum auch verschiedene Körnergrößen haben, vor. Wenn Sie diese Niederschläge nach sorgfältigem Abpressen zwischen Filterpapier einer Analyse unterworfen hätten, so würden Sie eine Reihe von Werten für Δ in dem zweiten Bestandteile B der Formel erhalten haben, die sich einer bestimmten Gesetzmäßigkeit, welche anschaulich auf folgende Weise ausgedrückt werden kann, fügten:

Wert der Größe Δ_n nimmt zu in der Richtung nach $AB_{\Delta_{np}}$

Wenn der Stoff A in großen Mikrokristallen erhalten wird, so ist der Wert von Δ_n so klein, daß er praktisch gleich Null angenommen werden kann. ($\Delta_n = 0$):

$$AB_\Delta = AB_0 = A;$$

das soll heißen, daß man den Stoff A praktisch in vollkommen reinem Zustand erhalten hat. Es ist nicht schwer, die einfache Ursache, welche die soeben angeführte, experimentell nachgewiesene Tatsache hervorruft[2]), zu verstehen. Wenn Sie z. B. einen Würfel irgendeines festen Stoffes von einer bestimmten Masse M in kleinere Stücke zerschlagen, so ist es klar, daß die Oberfläche, welche an dieselbe Masse gebunden ist, sich vergrößern wird; folglich muß auch das Quantum der Verunreinigungen, die dieser Masse zu-

---

[1]) S. auch P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **46**, 1947—48 (1914).

[2]) P. P. v. Weimarn, z. B. Kolloid-Ztschr. **2**, 206 (1908); **6**, 32 ff. (1910); Grundzüge der Dispersoidchemie, 15—20 (1911) usw.

kommen, zunehmen[1]). Was die Kräfte, die die Moleküle dieser Verunreinigungen an der Oberfläche der Niederschlagskörner festhalten, ihrem Wesen nach sind, soll im zweiten Vortrage auseinandergesetzt werden.

Es ist für mich an dieser Stelle jetzt wichtig, Sie mit der Tatsache bekanntzumachen, daß mit der Veränderung der Korngröße zugleich auch die Zusammensetzung des Niederschlags verändert wird, wobei beide Prozesse sich im Laufe der Zeit von selbst entwickeln.

Otto Lehmann hat für die Bezeichnung des Reinerwerdens der flüssigen Kristalle den sehr glücklichen Ausdruck „Selbstreinigung" angewandt; ich halte es für nützlich, diesen Ausdruck zu verallgemeinern und für die Bezeichnung aller der Prozesse, die von selbst verlaufen, zu gebrauchen, indem ich diese Prozesse „Selbstprozesse" nenne[2]). Auf diese Weise kann man sagen, daß die Selbstkornvergrößerung des Niederschlags von „Selbstreinigung" begleitet wird.

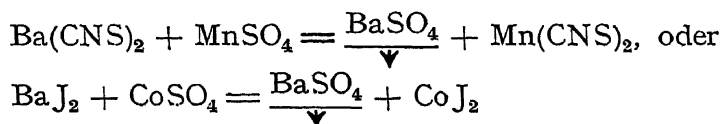
§ 28. Darstellung der Übergangsbedingungen für einen beliebigen Stoff aus der „Welt der Kristalloide" in die „Welt der Kolloide" und umgekehrt in Form graphischer Schemen.

Nach diesen Bemerkungen über die „Selbstreinigung" der Niederschläge im Laufe der Zeit gehe ich zu der schematischen Darstellung der Einflüsse, welche ich Ihnen, meine Herren, schon eingehend genug beschrieben habe, über, nämlich der Faktoren C, L und t auf die Korngröße des Niederschlags.

Nehmen wir an, daß z. B. $BaSO_4$ mittels der Reaktionen

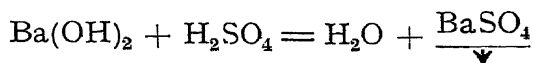
$$Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = \underset{\downarrow}{\underline{BaSO_4}} + Mn(CNS)_2, \text{ oder}$$

$$BaJ_2 + CoSO_4 = \underset{\downarrow}{\underline{BaSO_4}} + CoJ_2$$

---

[1]) Diese einfache Tatsache ist dennoch von vielen meiner Zeitgenossen nicht gut genug verstanden worden, doch haben sich einzelne, besonders der italienische Gelehrte Leonardo Cassuto, darüber einen durchaus klaren Begriff gemacht. L. Cassuto gibt in seinem Werke „Der kolloide Zustand der Materie" (Dresden 1913, Verlag Th. Steinkopff, S. 230—31) auf Grund meines Schemas eine ganz richtige Erklärung der Veränderung der Niederschlagszusammensetzung im Zusammenhang mit der Korngröße. Auf diesen Erscheinungen ist z. B. teilweise auch die „rein chemische" Theorie von J. Duclaux basiert.

[2]) P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte 4, 88 (1912).

in wässerigem Medium erhalten wurde und mittels derselben Reaktionen oder auch der Reaktion [1])

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = H_2O + \underset{\downarrow}{BaSO_4}$$

in Gemischen von Alkohol und Wasser.

Um den Einfluß des Volumens auszuschließen, wollen wir bei schwachen Konzentrationen relativ größere Volumina der reagierenden Lösungen [2]) voraussetzen und zwar desto größere, je schwächer die verwendeten Konzentrationen sind, wegen der Wertabnahme von L in alkohol-wässerigen Medien bei einer progressiven Zunahme des Alkoholgehalts.

Mit anderen Worten treffen wir die Vereinbarung, solche Volumina der reagierenden Lösungen zusammenzumischen, daß sich bei allen Konzentrationen stets ein und dieselbe Gewichtsmenge von Niederschlag am Ende des Niederschlagsprozesses bilden wird.

Ferner sei festgesetzt, daß das Niederschlagen der $BaSO_4$-Niederschläge ohne künstliches [3]) Umrühren der Flüssigkeit nach vollendeter Reaktion ausgeführt wird, um keine Komplikationen durch Einführung von neuen Faktoren wie Umrühren hervorzurufen.

Um bei Wiederholung der Versuche, die man für das Studium der Fällungsprozesse angestellt hat, immer die gleichen Resultate zu erreichen, ist es natürlich notwendig, unter Einhaltung gleicher Bedingungen in allen übrigen Hinsichten auch das Zusammengießen der reagierenden Lösungen immer auf dieselbe, ganz genau bestimmte Weise auszuführen.

Ich verfuhr gewöhnlich folgendermaßen: die eine reagierende Lösung wurde in die andere in einem Guß gegeben, und dann, um ein möglichst rasches und inniges Eindringen der bereits

---

[1]) Wegen der relativ geringen Löslichkeit von $Ba(OH)_2$ in Wasser erlaubt diese Reaktion nicht, das Niederschlagen von $BaSO_4$ in weiten Konzentrationsgrenzen der reagierenden Lösungen zu untersuchen.

[2]) Vergl. P. P. von Weimarn, Koll. Ztschr. **4**, 134 (1909); „Zur Lehre von den Zuständen der Materie", 79 (1914), Verlag Th. Steinkopff, Dresden.

[3]) Ich habe schon längst auf den Einfluß des künstlichen Umrührens auf den Verlauf des Niederschlagsprozesses hingewiesen und habe, um durch einen neuen Faktor den Versuch nicht zu verwickeln, mich des künstlichen Umrührens nach vollendeter Reaktion enthalten. Siehe z. B. P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **3**, 289 ff. (1908).

gemischten reagierenden Lösungen ineinander zu erzielen, wurde sie entweder durch wiederholtes Umkippen des verkorkten Gefäßes mit dem reagierenden Gemisch oder durch heftiges Schütteln ein paarmal (z. B. 5mal) einfach mit der Hand durchgemischt.

Ich muß grundsätzlich darauf hinweisen, daß man beim Wiederholen der Versuche stets dieselben Resultate erzielt, wenn die Art und Weise des Zusammenmischens der reagierenden Lösungen genau dieselbe war.

Ein dauerndes Umrühren des reagierenden Gemisches mit rasch laufenden Rührern von verschiedenen Konstruktionen habe ich aber nicht angewandt. Ich möchte bemerken, daß eine derartig intensive Rührung vor allen Dingen die zarten kristallinischen Gebilde (z. B. die durchbrochenen Wachstumsfiguren) zerstört und außerdem die Umwandlung der instabilen Modifikation in stabile beschleunigt; die Entstehung der ersteren ist aber durchaus keine seltene Erscheinung (s. unten). Beides kann das Studium der Fällungsprozesse natürlich nur verhindern.

§ 28a. Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen und der Zeit auf die Korngröße des Niederschlages eines Stoffes. Normale Formen der Fällungskurven.

Auf dem nebenstehenden Schema A habe ich vier Gebiete: das makroskopische, das mikroskopische, das ultramikroskopische und das überultramikroskopische angegeben, um Ihnen die Unterscheidung der entstehenden Gebilde nach den Korngrößen (unter „Körnern" hat man die isolierten, d. h. einzelnen Kristalle zu verstehen und nicht die Aggregate oder Verwachsungen von Kristallen) zu erleichtern.

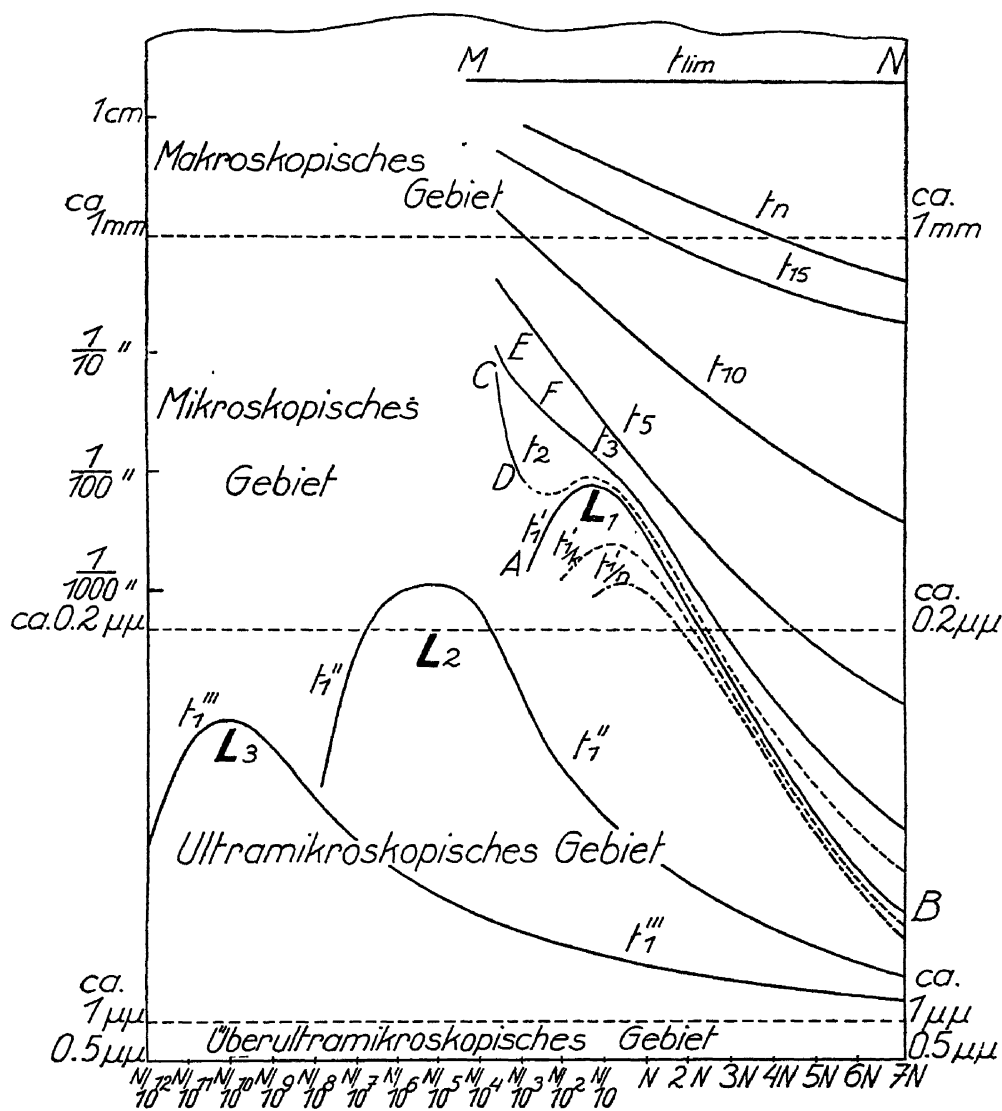
Die Grenzen zwischen diesen Gebieten sind fast dieselben, welche R. Zsigmondy[1]) und Wo. Ostwald[2]) in ihren Systematiken angenommen haben.

Die Koordinatenachsen sind fast in die Mitte des überultramikroskopischen Gebietes gesetzt worden, wobei der Anfang der Koordinaten sich in dem Punkte dieses Gebietes befindet, welcher durch die Koordinaten 0,5 $\mu\mu$ und $N/10^{12}$ (der 10^{12}. Teil der normalen Konzentration) bestimmt wird. Die Abmessungen an der Abszissen-

---

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 18 (1912).

[2]) Wo. Ostwald, z. B. „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", 18 (1916).

achse sind ebenso wie an der Ordinatenachse in einem „konventionellen“ Maßstabe gemacht worden; bei regelrechten Koordi-

Schema A.

naten würde es unmöglich sein, auf einem kleinen Stück Papier alle Kurven des Schemas deutlich aufzuzeichnen.

Infolge der Anwendung von „konventionellen“ Koordinaten an Stelle der richtigen sind die Kurven des Schemas natürlich

in ihrer Form etwas entstellt gegenüber den im richtigen Maßstabe gezeichneten Kurven: sie sind nämlich entweder etwas zusammengezogen oder ausgedehnt, und auch in vertikaler Richtung ist ihre Lage nicht vollkommen richtig. Aber der allgemeine Charakter der Kurven — und dies ist das einzige, was für uns augenblicklich von Belang ist — wird durch die „Konventionalität" des verwendeten Maßstabes nicht entstellt. An geeigneter Stelle (und zwar in meinem dritten Vortrage) werden Sie, meine Herren, auch mit vollkommen richtig aufgezeichneten Fällungskurven bekannt gemacht.

Die Kurve L_1, t'_1 (AL_1B) stellt schematisch die Resultate der Versuche über das Niederschlagen von $BaSO_4$ in wässerigem Medium bei progressiv steigender Konzentration der reagierenden Lösungen von $N/10^3$ bis 7 N dar.

Auf dem Schema ist die größte Dimension (die Länge) der Körner der $BaSO_4$-Niederschläge angeführt; diese Dimensionen wurden in einer speziellen Tabelle zusammengestellt, und diese beziehen sich auf die Zeit $t'_1 = \sim 1/4 - 1/2$ St., welche von dem Momente des Zusammengießens der reagierenden Lösungen an gerechnet wird.

So demonstriert die Kurve mit den Bezeichnungen L_1 t'_1 anschaulich den Einfluß der Konzentration der wässerigen reagierenden Lösungen auf die Korngröße der $BaSO_4$-Niederschläge. Auch diese Kurve bezieht sich, wie bereits gesagt, auf die Zeit $t'_1 = \sim 1/2$ St nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen, und sie hat, wie Sie sehen können, ein deutliches Maximum. Bekanntlich verändern sich die Korngrößen der Niederschläge im Laufe der Zeit.

Tabelle der Korngrößen des $BaSO_4$-Niederschlags

ca. ½ Stunde nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen.

Konzentration der reagierend. Lösungen	Korngröße bei geeigneter mikroskopischer Vergrößerung	Maximale Dimension der größten Körner. Natürliche Größe	Bemerkungen
$5\ N/10^5$— $5\ N/10^4$	Überultramikroskopische oder äußerst kleine, ultramikroskopische Teilchen	Überultramikroskopische oder äußerst kleine, ultramikroskopische Dimensionen	½ Stunde nach dem Mischen der reag. Lösung zeigen die erhalte-

			nen Flüssigkeiten gar keine Opaleszenz
$N/10^3$— $2\ N/10^3$	Vergrößerung 1500 fach. Die größten Körner ca. 2 mm lang und ca. 1 mm breit	Ca. $^1/_{750}$ mm	
$N/10^2$	Vergrößerung 1500 fach. Die maximale Kornlänge (Wachstumsfiguren) 7—10 mm	Ca. $^1/_{210}$—$^1/_{150}$ mm	
$5\ N/10^2$— N/10	Vergrößerung 1500 fach. Maximale Länge der Körner (durchbrochene Skelette) 10—15 mm	Ca. $^1/_{250}$—$^1/_{100}$ mm	
2 N/10	Vergrößerung 1500 fach. Maximale Kornlänge (Nadeln) ca. 2—3 mm	Ca. $^1/_{750}$—$^1/_{500}$ mm	
N—3 N	Bei N-Konzentration kann man die Form der Körner nicht feststellen; denn sie liegen an der Grenze des mikroskopischen Sehens. Maximaler Durchmesser ca. 0,5 mm. Bei größeren als N-Konzentrationen ultramikroskopische Teilchen	Ca. $^1/_{3000}$ bei der N-Konzentration. Bei höheren Konzentrationen ultramikroskopische Dimensionen	Bei N-Konzentration haben die Teilchen Dimensionen, welche an der Auflösungsgrenze des Mikroskopes liegen; bei höheren als N-Konzentrationen meistens ultramikroskopische Teilchen
4 N—7 N	Durchsichtige, mikroskop. undifferenzierbare Niederschläge (grobzellige Gallerte)	Ultramikrosk. oder sogar überultramikroskopische Dimensionen	

Bemerkung: Hier muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß die in der Tabelle aufgeführten Dimensionen der kristallinischen $BaSO_4$-Körner als solche zu verstehen sind, welche sich auf ganz bestimmte Bedingungen der Versuche über das Niederschlagen von $BaSO_4$ beziehen; es beziehen sich nämlich die Daten dieser Tabelle ausschließlich auf jene Niederschlagsbedingungen, wie sie während meiner Versuche über das Niederschlagen von $BaSO_4$ in den Jahren 1905—6 vorhanden waren (siehe Koll.-Ztschr. **2**, 332 (1908); **3**, 288 (1908)). Nach 1906 habe ich meine Versuche

uber das Niederschlagen von $BaSO_4$ mehrmals wiederholt und zwar unter verschiedenen Bedingungen in bezug auf die Volumina der reagierenden Lösungen, Temperatur, bei der die Versuche angestellt wurden, Reaktionskomponenten usw. Allerdings waren die Dimensionen der Körner in diesen Versuchen natürlich nicht übereinstimmend mit den Dimensionen in obiger Tabelle. Was aber im höchsten Grade wichtig ist, die Dimensionen der $BaSO_4$-Kristalle gingen bei progressiver Konzentrationsveränderung der reagierenden Lösungen in sämtlichen oben erwähnten Fällen durch ein Maximum, d. h. die Fällungskurven zeigten (wie die Kurve AL_1B in Schema A) immer ein Maximum. Nach Verlauf von gewissen Zeiträumen, die je nach den Niederschlagsbedingungen des $BaSO_4$ verschieden ausfielen, gingen die in ein bestimmtes Konzentrationsgebiet der reagierenden Lösungen (z. B. N/1000 bis 7 N) gehörenden Kurven mit Maximum in solche ohne Maximum uber (s. Schema A).

Beim Zusammengießen je eines Liters der reagierenden $N/10^3$-Lösungen waren die Mikrokriställchen zuerst verschwindend klein; nach 3 Stunden sind sie jedoch schon größer geworden: die größte Dimension, welche ½ Stunde nach dem Zusammengießen der Lösungen $^1/_{750}$ mm war, ist nach 3 Stunden auf $^1/_{300}$ mm gestiegen. Nach einem halben Jahre hatten die Niederschlagskörner bei Anwendung von je einem Liter der reagierenden Lösungen für die Konzentrationen $N/10^3$, $N/3.10^3$ und $N/5.10^3$ entsprechend die folgenden Längen:

Konzentration:	$N/10^3$	$N/3.10^3$	$N/5.10^3$
Maximale Länge der Körner nach ½ Jahr (natürl. Größe)	$^1/_{130}$ mm	$^1/_{10}$ mm	$^1/_{25}$ mm

Diese Dimensionen sind auf dem Schema durch Abschnitte CD der Kurve t_2 ausgedrückt worden.

Sollte man für die Herstellung der reagierenden Lösungen staubfreies, destilliertes Wasser angewandt und nach Möglichkeit vom Staub sorgfältig befreite Salze gebraucht haben, so würde man aus diesen Lösungen, nach Verlauf einer Zeit t_3 ($t_3 > t_2$) merklich größere Dimensionen der Kristalle erhalten als in dem vorhergehenden Versuch.

Die Wirkungsweise des Staubs auf die Verminderung der Größen der Körner wird aus der Mikrophotographie (Abb. 72, Vergrößerung 1500 fach), welche von einem derartigen Stäubchen aufzunehmen gelungen ist, verständlich sein. Wie man sieht, haben sich an dem Stäubchen zahlreiche $BaSO_4$-Kriställchen abgesetzt, und am Ende

des Stäubchens hängt eine ganze Druse dieser Kriställchen. Die sich in der Flüssigkeit befindenden Stäubchen rufen eine vorzeitige Aufhebung der Übersättigung hervor, sie bilden zahlreiche Zentren für die Kondensation des Stoffes, wobei die Zahl dieser Stäubchenzentren häufig bedeutend größer ist als die Zahl der Kondensationszentren, welche bei praktisch ohne die Mitwirkung der Stäubchen verlaufenden Ausscheidungsprozessen von Stoffen aus ihren Lösungen vorkommen. Man kann leicht begreifen, daß bei einer größeren Anzahl von Zentren, welche durch die Anwesenheit

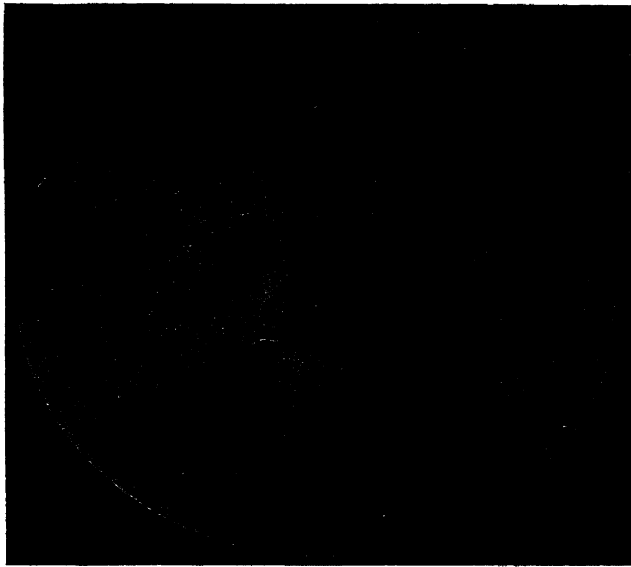



Abb. 72.

der Stäubchen verursacht wird, bei denselben Ausgangskonzentrationen Kriställchen von kleineren Dimensionen erhalten werden als bei einem Niederschlagen des Stoffes ohne die Mitwirkung der Stäubchen, wobei die Anzahl der Kondensationszentren geringer ist.

Der obere Teil (Abschnitt EF) der Kurve t_3 stellt schematisch gerade die Abhängigkeit der Korngröße von der Konzentration der reagierenden Lösungen bei der Anwendung von Wasser und von Salzen, welche nach Möglichkeit vom Staube befreit wurden, dar. Aus dem oben Mitgeteilten aber geht hervor, daß während desselben Zeitraums t_2 oder t_3 die Größen der Niederschlagskörner, welche bei größeren Konzentrationen erhalten

wurden, auch zugenommen haben müssen. Doch ist die Geschwindigkeit dieser „Selbstkornvergrößerung" für verschiedene Teile der Grundkurve L_1, t'_1 des Schemas A nicht die gleiche.

Der Verlauf des „Selbstkornvergrößerungsprozesses" soll für den rechten und den linken Zweig dieser Kurve getrennt betrachtet werden.

Ich beginne mit dem linken Teile der Kurve, d. h. mit dem Gebiete der sehr schwachen Konzentrationen der reagierenden Lösungen. Zuerst sei daran erinnert, daß George Hulett[1]) schon im Jahre 1901 auf rein experimentellem Wege festgestellt hat, daß die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser ganz wesentlich von der Korngröße des $BaSO_4$-Pulvers, welches für die Herstellung der Lösungen gebraucht wurde, abhängig ist. So hat G. Hulett z. B. in seiner in vielen Beziehungen wertvollen Arbeit festgestellt, daß die Löslichkeit des $BaSO_4$ bei der Korngröße des Niederschlags von 1,8 μ bei 25° C gleich $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ g in 100 g H_2O ist; dagegen beträgt die Löslichkeit von $BaSO_4$ unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Korngröße von 0,1 μ beinahe doppelt soviel, nämlich $415 \cdot 10^{-4}$ g. Hulett hat nachgewiesen, daß, wenn man in eine in normaler Weise[2]) gesättigte $BaSO_4$-Lösung feinstes $BaSO_4$-Pulver streut, die Löslichkeit schnell auf ihr Maximum steigt, wonach sie wieder langsam zu sinken beginnt, was aus der folgenden kleinen Tabelle ersichtlich ist:

Nach	5 Minuten	war	die	Konzentration	3,67 mg im Liter
„	40 „	„	„	„	3,15 „ „ „
„	24 Stunden	„	„	„	2,89 „ „ „

Die Verminderung der Konzentration geschieht infolge der Aufhebung der Übersättigung durch größere $BaSO_4$-Körner.

Die Tatsache, daß die kleineren Körner löslicher sind als die größeren, spielt gewiß in der „Selbstkornvergrößerung" der Niederschläge eine große Rolle. Doch liegt die Hauptrolle in dem Gebiete sehr schwacher Konzentrationen der reagierenden Lösungen im Sinne der Einwirkung auf die Korngröße im unmittelbaren Wachstum der Körner auf Kosten des Stoffes, welcher sich im Wasser in wahrgelöstem Zustande befindet. Für Stoffe, welche sich unter gleichen Löslich-

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. 37, 398 (1901).

[2]) D. h. in bezug auf große $BaSO_4$-Körner gesättigt; eine Lösung, die in bezug auf kleine $BaSO_4$-Körner gesättigt war, ist natürlich den großen Körnern gegenüber übersättigt.

keitsbedingungen wie $BaSO_4$ in Wasser befinden, verläuft, wie durch direkte Versuche nachgewiesen worden ist, der Umkristallisationsprozeß (der Prozeß des Auffressens kleiner Kristalle durch große infolge der größeren Löslichkeit der ersteren) mit einer sehr geringen Geschwindigkeit[1]), jedenfalls ist diese Geschwindigkeit kleiner als diejenige, mit welcher das unmittelbare Wachstum bei den N/3000—N/1000-Konzentrationen vor sich geht.

Man wird sich erinnern, daß der $BaSO_4$-Niederschlag, welcher aus kugelförmigen, kleinsten Körnern (Konzentration der reagierenden Lösungen N/1000) bestand, trotz der Anwesenheit von relativ großen Mikrokristallen sich erst nach Verlauf von einigen Monaten (ca. ½ Jahr) in parallelepipedische Mikrokriställchen umkristallisiert hatte. Dagegen haben einzelne ultramikroskopische Teilchen, welche einige Minuten nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen von derselben N/1000-Konzentration entstanden waren, schon nach 3 Stunden durch unmittelbares Anwachsen auf Kosten des wahrgelösten Teils von $BaSO_4$ parallelepipedische Mikrokriställchen gebildet, welche bei einer 1500fachen Vergrößerung bis 0,5 cm lang und bis 0,3 cm breit waren.

Folglich geschieht das Anwachsen der Körner der Niederschläge in dem linken Teil der Kurve in erster Linie auf Kosten des unmittelbaren Wachstums der entstehenden überultramikroskopischen und ultramikroskopischen Teilchen; in zweiter Reihe wird der Prozeß des unmittelbaren Wachstums auch vom Wachstum der größeren Teilchen auf Kosten der kleineren, d. h. dem Umkristallisationsprozesse begleitet.

Die Rolle des Umkristallisationsprozesses wird aber um so bedeutender, je mehr Zeit vom Moment des Auftretens einer festen Phase beim Zusammenmischen der reagierenden Lösungen sehr kleiner Konzentrationen verflossen ist. Es ist ganz selbstverständlich, daß, sobald nach Verlauf einer bestimmten Zeit (die Dauer dieses Zeitabschnittes wird um so größer sein, je kleiner die Konzentration der reagierenden Lösungen ist) das unmittelbare Wachstum der kristallinischen Teilchen ganz vollendet ist, das weitere Größerwerden der Niederschlagskörner in dem linken Zweige der in Betracht kommenden Kurve schon ausschließlich infolge des Umkristallisationsprozesses geschieht.

---

[1]) Bei ruhigem Liegen des Niederschlages am Boden des Gefäßes, d. h. ohne künstliches Umrühren des Niederschlages mit der Mutterlauge.

Die Ursachen der „Selbstkornvergrößerung" der Niederschläge in dem linken Teile der Kurve dürften damit klar geworden sein, und wir können jetzt zu der Betrachtung der „Selbstkornvergrößerung" in dem rechten Teile derselben Kurve (AL_1B, Schema A), d. h. in dem Gebiete der mittleren, großen und sehr großen Konzentrationen der reagierenden Lösungen übergehen. Es versteht sich von-selbst, daß in diesem Gebiete nicht von Mangel an Nährstoff für die entstehenden $BaSO_4$-Teilchen die Rede sein kann; denn in 100 ccm des reagierenden Gemisches bilden sich z. B. von 6 bis 41 g Bariumsulfat. Selbstverständlich sind die Ursachen der Entstehung sehr feiner Teilchen in diesem Gebiete ganz verschieden von den Ursachen, die in dem Gebiete der sehr schwachen reagierenden Lösungen wirken, was gleich vollkommen klar sein wird.

Man braucht sich nur dessen zu entsinnen, daß kleine Teilchen eines festen Stoffes, z. B. die Teilchen eines zu Pulver zermahlenen Kristalls nicht zusammenwachsen werden, wenn man sie dicht aneinanderlegt; diese Teilchen werden nie, auch nicht bei dem genauesten Zusammenpassen, die ursprüngliche homogene, kristallinische Einheit, d. h. den Ausgangskristall wiedergeben. Andererseits ist Ihnen wohlbekannt, daß aus Lösungen Kristalle entstehen. Ohne vorläufig in dem vorliegenden Vortrage auf eine Analyse der Kristallbildung einzugehen, sei nur bemerkt, daß aus der Tatsache der Kristallentstehung aus Lösungen die Schlußfolgerung zu ziehen ist, daß es außerordentlich feine Teilchen der Stoffe gibt, welche sich bei dem Zusammentreffen miteinander vereinigen können und auf diese Weise Kristalle bilden, welche wir mit bewaffnetem oder unbewaffnetem Auge sehen können.

Bei dem Zusammenmischen der reagierenden Lösungen von mittleren und starken Konzentrationen entstehen, wie die unmittelbare Beobachtung zeigt, „augenblicklich" (für unsere beschränkten Wahrnehmungsorgane) Teilchen oder Körner von $BaSO_4$, welche sich bei ihrem Zusammentreffen schon nicht mehr miteinander zu einer homogenen, kristallinischen Einheit vereinigen; diese Körner befinden sich in der Flüssigkeit entweder voneinander isoliert oder bilden schwammartige Aggregate: feinste Ballen, feinste Flocken[1]). Die Dispergationsmethode bietet die Mög-

[1]) Diese feinsten Ballen und Flocken bilden ihrerseits große Ballen und Flocken. Es muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß das Schema, welches ich Ihnen demonstriere, für die isolierten Körner, aber nicht für die Ballen oder Flocken, welche aus diesen Körnern bestehen, von Geltung ist. — Die Methode der Dis-

lichkeit, wie Sie bereits wissen, diese Aggregate wieder abzusondern und die ursprünglichen kleinsten mikroskopischen oder ultramikroskopischen Teilchen wiederzugewinnen. Zugleich wird durch die Dispergationsmethode (Weiteres wird man in meinem zweiten Vortrage finden) bewiesen, daß diese Aggregate sich im Laufe der Zeit immer schwieriger und schwieriger dispergieren, wobei immer gröbere Suspensionen und kolloide Lösungen entstehen, und daß sie nach genügend langem Liegen unter der Mutterlauge überhaupt aufhören, sich zu dispergieren. Das ist aber ein Beweis, daß eine „Selbstkornvergrößerung" stattgefunden hat; die feinsten ultramikroskopischen Teilchen sind inzwischen einander nahegetreten und haben durch Zusammenwachsen, welches immer fester wurde, zuerst große Ultramikronen und dann auch mikroskopische Teilchen gebildet. Diesen Prozeß habe ich seinerzeit „Aggregationskristallisation" genannt, um ihn von dem Wachstum der Kristalle auf Kosten des wahrgelösten Teils der Lösung, was als „Atom-" resp. „Molekularkristallisation" bezeichnet werden kann, zu unterscheiden.

Die „Verunreinigungen"[1]) verhindern dieses Zusammenwachsen der ultramikroskopischen Teilchen in ganz wesentlichem Maße; und wenn man sich dessen erinnert, daß die Entstehung der unter dem Ultramikroskop und dem Mikroskop sichtbaren Teilchen in den Zellenhüllen der Gallerten um so langsamer geschieht, je größer die Konzentration der reagierenden Lösungen ist, so dürften nun die Ursachen dafür klar sein. Die Moleküle der für das auskristallisierende $BaSO_4$ fremden Stoffe (Komponenten und das zweite Reaktionsprodukt) können nicht mit den $BaSO_4$-Teilchen zu einer homogenen, kristallinischen Einheit zusammenwachsen und bieten auf diese Weise ein Hindernis für das homogene Zusammenwachsen der $BaSO_4$-Teilchen. Je größer die Anzahl dieser fremden Moleküle und je kleiner die Lösungs- und Dissoziationsfähigkeit des Mediums sowohl dem $BaSO_4$ als

---

pergation der Niederschläge kann die Frage, ob wir mit einer kleinen, aus Körnern bestehenden Flocke oder mit einem isolierten Korn von gleicher Größe wie die Flocke zu tun haben, beantworten.

[1]) Die Anwesenheit der Moleküle dieser „Verunreinigungen" in der Mutterlauge muß jedoch die wahre Löslichkeit des Niederschlages nicht derart beträchtlich erhöhen, daß dadurch die das Zusammenwachsen „verhindernde Wirkung" der „verunreinigenden" Moleküle kompensiert, ja sogar übertroffen würde. Mit anderen Worten: der Dispergator darf nicht zu einem Aggregator werden.

auch diesen Molekülen gegenüber, desto langsamer verlaufen die „Selbstreinigungs-“ und die „Selbstkornvergrößerungsprozesse“ in den Niederschlägen.

Diese fremden Moleküle, die „Verunreinigungen“, üben gleichfalls eine störende Wirkung auf das Absetzen der wahrgelösten $BaSO_4$-Moleküle auf den Kriställchen des $BaSO_4$ aus, welches sich nicht mit derselben Geschwindigkeit vollziehen kann, wie wenn die wachsenden Kriställchen nicht verunreinigt, und keine hindernden Moleküle in der Lösung vorhanden sind. Denn es ist ja ganz klar, daß, wenn die Kriställchen „verunreinigt“ sind, die anfließenden $BaSO_4$-Moleküle weniger Aussichten haben werden, sich an diese Kriställchen anzuschließen, als wenn dieselben rein wären[1]). Deswegen verläuft der Umkristallisationsprozeß, d. h. der Prozeß des Wachstums der größeren Teilchen auf Kosten der kleineren, langsamer im rechten Teile der Kurve (in dem Gebiete der großen Konzentrationen der reagierenden Lösungen oder, anders ausgedrückt, in dem Gebiete der verunreinigten Niederschläge) als in dem linken Teile der Kurve in dem Gebiete der sehr schwachen Konzentrationen der reagierenden Lösungen, wo sich verhältnismäßig oder sogar praktisch ganz reine $BaSO_4$-Niederschläge bilden. Ferner zeigt die Erfahrung, daß die beständigsten Niederschläge für $BaSO_4$ (in Wasser als Lösungsmittel) in dem Gebiete sehr hoher Konzentrationen die flockenartigen Niederschläge sind, in welche die Zellhäutchen der großzelligen Gallerten zerfallen.

Wie ich Ihnen schon früher mitgeteilt hatte, wandeln sich alle beim Zusammenmischen konzentrierter, wässeriger Lösungen erhaltenen großzelligen $BaSO_4$-Gallerten nach etwa 24 Stunden vom Moment des Zusammengießens der reagierenden Lösungen an in diese flockenartigen Niederschläge um.

Die weitere Kornvergrößerung der oben erwähnten flockenartigen $BaSO_4$-Niederschläge unter der Mutterlauge (bei Zimmertemperatur) geschieht sehr langsam. Sogar ungefähr nach 1 Jahr sind die Körner dieser Niederschläge so klein, daß das Mikroskop auch unter den günstigsten Bedingungen nicht in der Lage ist, die Regelmäßigkeit ihrer Begrenzung aufzudecken.

Damit wird bewiesen, daß der „Selbstkornvergrößerungsprozeß“ für die feinsten ultramikroskopischen Teilchen in den Zellhäutchen

---

[1]) Spezielle Versuche in dieser Richtung habe ich bereits im Jahre 1906 angestellt. Siehe z. B. Journ. d. Russ. Chem. Ges. **38**, 650 (1906) und Kolloid-Ztschr. **4**, 29 (1909).

etwas schneller als für die größeren Aggregatteilchen, welche durch Vereinigung der ersten entstanden sind, verläuft. Diese „Aggregatteilchen" spielen die Rolle der Strukturelemente für die ballenartigen und flockenartigen Niederschläge. So ist die Geschwindigkeit des Vereinigungsprozesses bei dem Zusammentreffen der Ultramikronen in dem rechten Zweige der Kurve, in ihrem niedrigsten Teile (sehr hohe Konzentrationen) größer als die Geschwindigkeit der nächstfolgenden Prozesse der Verdichtung, des Zusammenwachsens und der Umkristallisation.

Aus alledem, was Sie von mir jetzt erfahren haben, muß Ihnen, meine Herren, klar sein, daß die Geschwindigkeiten der „Selbstkornvergrößerung" bei den $BaSO_4$-Niederschlägen (die Korngrößen dieser Niederschläge sind auf der Kurve AL_1B, die sich auf den Zeitraum t'_1 = ca. ½ Stunde vom Moment des Zusammenmischens der reagierenden Lösungen an bezieht, markiert worden) im rechten und linken Teil nicht gleich sind: es erfolgt nämlich die „Selbstkornvergrößerung" im linken Teil mit größerer Geschwindigkeit und dabei hauptsächlich durch unmittelbares Wachstum der Körner auf Kosten der wahrgelösten Moleküle von $BaSO_4$; dagegen ist die langsamer verlaufende „Selbstkornvergrößerung" im rechten Teil der Kurve ein Ergebnis des Umkristallisationsprozesses. Nur unten im rechten Teil der Kurve (entsprechend dem Gebiete sehr hoher Konzentrationen und äußerst hochdisperser Niederschläge — durchsichtiger Gallerten) verläuft die „Selbstkornvergrößerung" eine Zeitlang mit größerer Geschwindigkeit als oben in demselben rechten Teil der Kurve und zwar deswegen, weil die feinsten Ultramikronen oder Amikronen schneller zusammenwachsen können als die größeren Teilchen.

Nun ist dies eine allgemeine Regel, daß ein besonders feinkörniger Zustand der Niederschläge oder, um mit Wo. Ostwald zu sprechen, ein besonders hoher Dispersitätsgrad der Niederschläge unter sonst gleichen Bedingungen, sich eine kürzere Zeit hält als eine mittlere Dispersität.

Infolge der soeben erwähnten Unterschiede in der Geschwindigkeit des „Selbstkornvergrößerungsprozesses" für verschiedene Abschnitte der Fällungskurve AL_1B, muß sich diese Kurve deformieren und verschieben, wobei sie nach Verlauf progressiv wachsender Zeitabschnitte t_2[1], t_3, t_5, ... t_{10}, t_{15} ... t_n (alle diese Zeit-

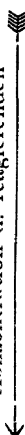
[1]) Es versteht sich von selbst, daß man auch zwischen den Zeitabschnitten t_1 und t_2, t_2 und t_3 usw. ebenfalls entsprechende Fällungskurven konstruieren kann.

abschnitte werden vom Moment des Zusammenmischens der reagierenden Lösungen an gerechnet) die Lagen der auf dem Schema A ausgeführten Kurven mit den Zeichen t_2, t_3, ... t_5 . . . t_{10}, . . . t_{15}, . . . t_n einnehmen muß.

Alle Kurven t_3, ... t_n haben keine Maxima in dem Konzentrationsgebiete, in welches sie gehören, nämlich $\frac{N}{5.10^3} - 7$ N.

Wenn wir die Korngrößen der $BaSO_4$-Niederschläge für solche Zeitperioden nach dem Zusammenmischen der reagierenden Lösungen bestimmt hätten, welche verschiedene Bruchteile von t'_1 sind, z. B. $t'_{1/k}$ und $t'_{1/n}$, so würden die sich auf diese Zeitperioden beziehenden Fällungskurven (siehe Schema A, die Fällungskurven mit den Zeichen $t'_{1/k}$, $t'_{1/n}$) ähnliche Maxima haben wie die Kurve AL_1B.

Nun ist es ganz natürlich, meine Herren, wenn man sich fragt, ob vielleicht auch in den Fortsetzungen der Kurven t_3, ... t_n Maxima vorkommen, d. h. ob sich diese Maxima vielleicht im Konzentrationsgebiete der reagierenden Lösungen kleiner als N/5000 vorfinden, bei deren Zusammenmischen sehr schwach übersättigte Lösungen entstehen.

Es gibt eine Gruppe von Gelehrten, die solche übersättigte Lösungen für unendlich stabil hält, solange man in dieselbe künstlich keine Kristallkeime von $BaSO_4$ eingetragen hat; eine andere Gruppe von Gelehrten hält die Meinung aufrecht, daß die in Frage kommenden übersättigten Lösungen nach Verlauf von mehr oder weniger langen Zeitperioden eine feste Phase ($BaSO_4$) spontan ausscheiden, und zwar sind diese Perioden umso länger, je weniger sich die Konzentrationen dieser übersättigten Lösungen von der Konzentration der gesättigten Lösung unterscheiden. Ist dieser Konzentrationsunterschied verschwindend klein, so ist auch die Zeitperiode, nach der man ein spontanes Abscheiden einer festen Phase erwarten kann, äußerst groß und praktisch — unendlich groß. Eben weil die sehr großen Zeiträume für uns praktisch unendlich groß sind[1]), sind wir nicht in der Lage, über die Frage experimentell zu ent-

[1]) Es ist außerdem praktisch undenkbar, bei längerem Stehen der übersättigten Lösungen dieselben von der Einwirkung von zufälligen Umständen, die die Übersättigung aufheben könnten, fernzuhalten.

scheiden, welche der beiden Ansichten der oben erwähnten Gruppen von Gelehrten der Wirklichkeit entspricht.

Was mich persönlich anbetrifft so halte ich, auf Grund meiner theoretischen Erwägungen die Ansicht der zweiten Gruppe von Gelehrten für richtig. Hat man aber das anerkannt, so muß man auch annehmen, daß es Maxima an den Enden der Kurven t_3, ... t_n geben muß.

Mit Hinblick auf den Prozeß des Auftretens einer festen Phase ist es bequem, die reagierenden Gemische, die durch Zusammengießen der reagierenden Lösungen von progressiv wachsenden Konzentrationen erhalten werden, in die drei folgenden Kategorien einzuteilen:

I	Die feste Phase erscheint nach äußerst großen (praktisch unendlich großen) Zeitperioden.	Konzentration d. reagierenden Lösungen nimmt zu.
II	Die feste Phase erscheint nach großen, mittleren und kurzen Zeitperioden (praktisch endlich und meßbar).	
III	Die feste Phase erscheint nach äußerst kurzen (praktisch momentan, d. h. unermeßlich kurzen) Zeitperioden. Die Geschwindigkeit des unmittelbaren Wachstums der kristallinischen Korner ist äußerst groß (praktisch wachsen die Kristalle momentan auf)	

Um Ihnen, meine Herren, diese Tabelle klarer zu machen, werde ich Ihnen gleich noch ein Diagramm (Diagramm B) vorzeigen, auf dem eine Kurve abgebildet ist, die veranschaulicht, wie rasch sich die Zeiträume vergrößern (für den Fall des $BaSO_4$), nach denen eine feste Phase mit sinkender Konzentration der zusammengegossenen reagierenden Lösungen erscheint.

Und wenn ich Ihnen nun noch das Schema C vorzeige, werden Sie, meine Herren, leicht verstehen, weshalb die Maxima bei den Fällungskurven, die meiner Ansicht nach theoretisch notwendig sind, für einzelne dieser Kurven praktisch schwer feststellbar sind, oder, was dasselbe ist, weshalb diese Maxima bei einzelnen Fällungskurven praktisch ausbleiben.

Auf Schema C wird der Anfang der Koordinaten in einem Gebiete der Konzentrationen der reagierenden Lösungen ge-

nommen, bei deren Zusammenmischen eine gesättigte Lösung entsteht — für den Fall des $BaSO_4$ ist diese Konzentration ca. $\frac{N}{2.10^4}$ —, und im oberen Teil des ultramikroskopischen Gebietes, in der Nähe von ca. 0,2 μ. Auf dem Schema entsprechen die Teile der Kurven bis zu der vertikalen Linie Kn der II. und III. Kategorie der reagierenden Gemische in der obigen Tabelle.

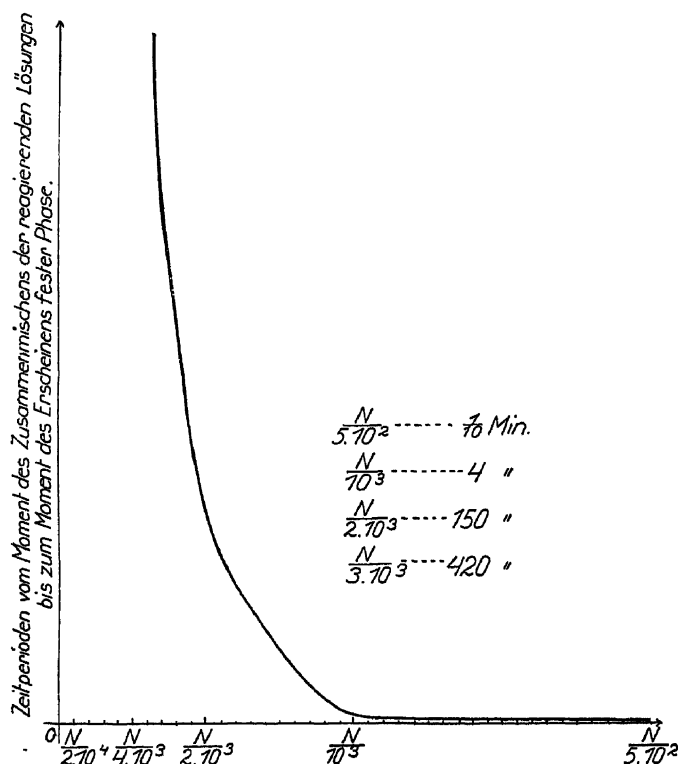



Diagramm B.

Doch gehen wir zum Gebiet I der sehr schwach übersättigten Lösungen über. Es ist durchaus klar, daß, wenn gegen Ende einer genügend langen Zeitperiode t_r die Körner eines bei der Konzentration des Punktes n erhaltenen Niederschlages die Dimensionen des Punktes K der Fällungskurve t_r erreichen, und wenn im selben Augenblick es gelingt, das Erscheinen von Körnern in übersättigter Lösung (Gebiet I) einer festen Phase mit den Dimensionen des Punktes E, welcher der Konzentration m ent-

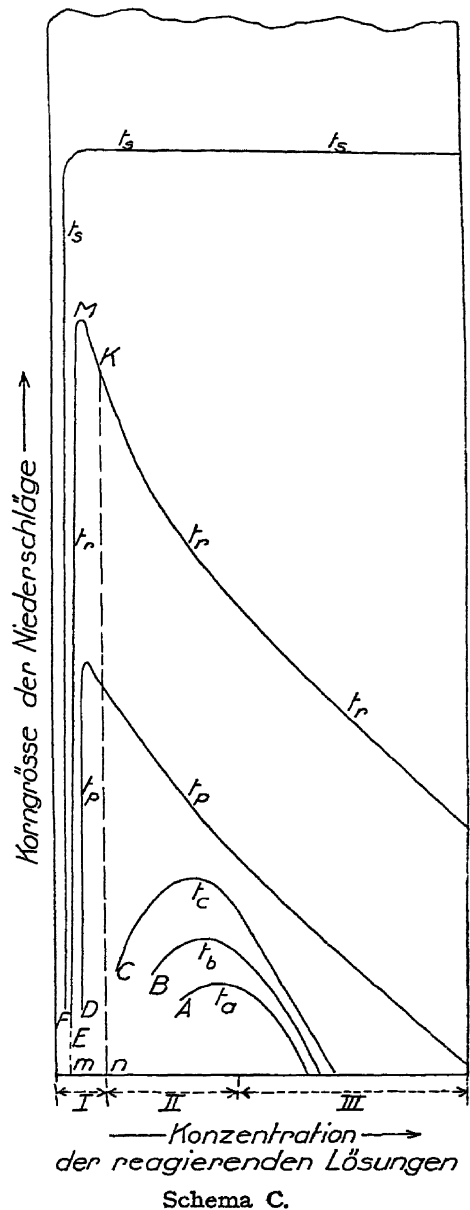
spricht, zu bemerken, die Kurve t_r eine Wendung, z. B. im Punkt M erleiden muß, d. h. sie muß ein Maximum haben und die Form t_r erhalten. Ganz ähnliche Erwägungen können auch für die Kurve t_p wiederholt werden.

Schema C.

Praktisch ist es sehr schwer, den Augenblick festzuhalten, wenn die feste Phase in sehr schwach übersättigten Lösungen erscheint und zwar nicht nur deswegen, weil dieses erst nach Verlauf sehr langer Zeitperioden erfolgt, sondern auch aus dem Grunde, weil in den in Untersuchung begriffenen Fällen die Kristallisation an sehr wenigen Punkten und am häufigsten an den Gefäßwandungen beginnt.

Gewöhnlich (im besten Fall) nimmt der Beobachter die Kristalle in solchen Lösungen erst dann wahr, wenn diese Kristalle schon merkliche Dimensionen erreicht haben, nicht aber in dem Moment, wo sie anfänglich auftreten.

So wollen wir denn, meine Herren, uns darüber einigen, daß man praktisch die Fällungskurven in solche mit Maximum und solche ohne Maximum wohl einteilen kann, daß aber theoretisch alle Fällungskurven mit Ausnahme einer einzigen — der „Grenz-Fällungskurve" — Maxima haben.

Was stellt nun diese „Grenz-Fällungskurve" vor, die ich soeben erwähnt habe? Diese Kurve ist nichts weiter als eine graphische Wiedergabe jenes Grenzzustandes, der nach Verlauf genügend langer Zeit von den Niederschlägen erreicht werden

muß, die beim Zusammenmischen von reagierenden Lösungen sämtlicher Konzentrationen zwischen der der Sättigungskonzentration des $BaSO_4$ entsprechenden und z. B. der 7 N Konzentration erhalten waren. Ist die Bedingung eingehalten worden, daß immer die gleiche Gewichtsmenge Niederschlag bei allen Konzentrationen der reagierenden Lösungen entsteht, d. h. werden bei schwachen Konzentrationen entsprechend größere Volumina der reagierenden Lösungen zusammengegossen, so wird die Grenz-Fällungskurve die Form einer fast geraden Linie haben, die der Achse der Konzentrationen fast parallel verläuft, wie die Kurve mit dem Zeichen t_{lim} (NM) auf Schema A. In der Tat muß jeder Niederschlag nach genügend langer Zeit durch Umkristallisation[1]), d. h. infolge Auffressens der kleineren Kristalle durch größere, langsam aber sicher soweit gebracht werden, daß er sich, als Endresultat, in einen einzigen Kristall umwandelt. Da aber laut unserer Vereinbarung die Gewichtsmenge des Niederschlages, die bei allen Konzentrationen der reagierenden Lösungen erhalten wurde, immer die gleiche war, so wird als Grenzfall in jedem Gefäße mit dem Niederschlage nur ein einziger Kristall vorhanden sein. Es leuchtet ein, daß sämtliche derartige Kristalle (in jedem Gefäß, wo sich einstweilen die Niederschläge befanden, ist nach Ablauf der Grenz-Zeit nur noch ein einziger Kristall vorhanden) annähernd[2]) dieselben Dimensionen haben werden; deswegen wird auch die Grenz-Fällungskurve (die Kurve mit dem Zeichen t_{lim}) eine fast gerade, der Achse der Konzentrationen fast parallel verlaufende Linie darstellen.

Von welcher Dauer müssen nun die Zeitperioden sein, welche für die Umkristallisation sämtlicher obiger $BaSO_4$-Niederschläge — eines jeden für sich selbst — in einen **makroskopischen**, mit Zentimetern meßbaren (s. Schema A, S. 145), Kristall erforderlich sind?

---

[1]) Wie schon darauf hingewiesen wurde, ist das Anwachsen der Teilchen nur im Anfang des Niederschlagungsprozesses durch unmittelbares Wachstum verursacht; es spielt also für die ganze Strecke der Fällungskurven, mit Ausnahme ihrer äußersten linken Teile (Kristallisation aus schwach übersättigten Lösungen), die Umkristallisation die für die Vergrößerung der Körner maßgebende Rolle.

[2]) Ein genaues Übereinstimmen der Dimensionen der Kristalle ist unmöglich, denn die Mutterlaugen enthalten Moleküle des zweiten Reaktionsproduktes in verschiedenen Mengen (z. B. $Mn(CNS)_2$), was auf den Habitus der Kristalle einen Einfluß ausübt.

Das sind diejenigen Zeitperioden, mit denen die Geologie zu tun hat.

Die Erscheinung der Bildung eines einzigen Mikrokristalls aus einer ganzen Menge kleinerer Mikrokriställchen kann man sehr leicht unter dem Mikroskop beobachten. Wenn man Schwefel in Glyzerin bei 100—140° C löst und einen Tropfen dieser Lösung zwischen Objektträger und Deckglas bringt, so entsteht bei dem raschen Abkühlen bis zu der Zimmertemperatur ein sehr feinkörniger Niederschlag von Schwefel.

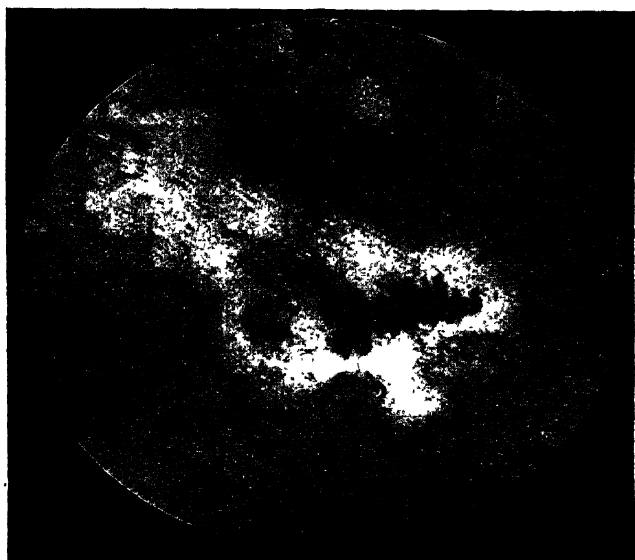



Abb. 73.

Wenn man diesen Niederschlag unter dem Glyzerin auf dem Objektträger 1—2 Wochen aufbewahrt, so kann man, indem man immer dieselbe Stelle des Präparats beobachtet, das Auffressen der kleineren Teilchen durch die größeren und die endgültige Entstehung eines großen, rhombischen Mikrokristalls von Schwefel inmitten eines Feldes beobachten, welches schon von dem feinkörnigen Niederschlage frei ist, der für den Aufbau der großen Kristalle verwendet wurde[1]). Es sei bemerkt, daß Schwefel in

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **47**, 2185 (1915). Wilhelm Ostwald hat eine ähnliche Erscheinung schon längst beobachtet, indem er auf einen Schwefelanflug (durch Verdampfen von Schwefel hergestellt) auf einem Objektträger einen Tropfen Glyzerin oder sogar einen Tropfen Wasser brachte und mit dem Deckglase bedeckte. Siehe W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie.

Glyzerin etwas mehr löslich ist als $BaSO_4$ in Wasser; die Geschwindigkeit der Umkristallisation ist aber unter sonst gleichen Bedingungen um so größer, je größer die Löslichkeit ist.

Auf der Mikrophotographie Abb. 73 (Vergrößerung 660 fach) kann man das Resultat des Auffressens kleiner Körner durch ein großes Mikrokriställchen sehen. Es wurden auf einen sich unter Wasser befindenden, feinkörnigen $BaSO_4$-Niederschlag absichtlich einige vollflächige Mikrokriställchen gebracht; eines von diesen Mikrokriställchen, welches im Laufe von 2 Monaten seine nächstliegenden, feinkörnigen Nachbarn aufgefressen und sich in einen großen, zweigigen Mikrokristall umgewandelt hat, ist auf der Mikrophotographie wiedergegeben.

Wie ich bereits gesagt habe, verläuft der Umkristallisationsprozeß — der Prozeß des Auffressens der kleineren Kristalle durch größere — für Stoffe, die unter die Bedingungen guter Löslichkeit versetzt waren, wobei auch die Diffusion nicht künstlich verzögert wird, mit bedeutend größerer Geschwindigkeit als für den Fall von $BaSO_4$ in Wasser.

Aber immerhin sind die Umkristallisationsprozesse von Körnern verschiedener Dimensionen, die aber in das **makroskopische** Gebiet (mit Zentimetern meßbare Kristalle!) gehören, solche Prozesse, die mit kleinen oder sehr kleinen Geschwindigkeiten verlaufen.

Nun fragen wir uns, ob es möglich ist, die obige Grenz-Fällungskurve praktisch zu realisieren.

Ich kann nur sagen, daß diese Kurve praktisch nicht realisierbar ist, wie übrigens auch mehrere von den Kurven vom Typus t_n praktisch unerreichbar sind; denn nicht nur der einzelne Mensch, sondern auch die gesamte Menschheit ist bisher in bezug auf die Zeitperioden, über die sie verfügen konnten, in hohem Grade beschränkt gewesen.

Wenn man aber die Frage theoretisch von meinem Standpunkte aus betrachtet, so muß eine derartige Grenzkurve zu guter Letzt erhalten werden; doch ehe man sie erhält, müssen die Fällungskurven noch über die Form der Kurve t_s F auf Schema C gehen[1]).

Meine Herren, ich habe bei einigen theoretischen Seiten der Fällungsprozesse, z. B. bei solchen Fällungskurven, die für die

---

[1]) Dies ist auch eine theoretische Forderung, die aber praktisch nicht in vollem Maße erreichbar ist.

Niederschläge praktisch unerreichbar sind, ausschließlich aus dem Grunde verweilt, um den Wißbegierigsten unter Ihnen ein erschöpfendes Bild der Fällungsprozesse — soweit es für mich selber möglich war — zu entwerfen.

Indem ich nun, meine Herren, auf die Frage komme, in welcher Weise die Form und die Lage der Fällungskurven von der Löslichkeit des niederzuschlagenden Stoffes (z. B. $BaSO_4$) beeinflußt wird, muß ich mit voller Ausdrücklichkeit betonen, daß die Ihnen vorgezeigten Schemen und alle meine Erwägungen auch für Stoffe von anderer chemischer Zusammensetzung als das $BaSO_4$ und für andere Lösungsmittel als Wasser geltend bleiben; aber selbstverständlich müssen die physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagens dieser vom $BaSO_4$ chemisch verschiedenen Stoffe den physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagens von $BaSO_4$ aus wässerigen reagierenden Gemischen nahe kommen, wenn wir den Fällungskurven von $BaSO_4$ aus wässerigen reagierenden Lösungen naheliegende Fällungskurven für diese vom $BaSO_4$ chemisch verschiedenen Stoffe erhalten wollen.

§ 28b. Verschiebung der Fällungskurven unter dem Einfluß der Löslichkeitsänderungen. Energetische Grundlagen der „Selbstkornvergrößerungs"- und „Selbstreinigungs"-Prozesse bei Niederschlägen.

Jetzt soll zu der Untersuchung der Lageveränderungen der Kurve (AL_1B, Schema A), die den Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Konzentration der reagierenden Lösungen bietet, übergegangen werden, wobei diese Veränderungen durch die Variation der Löslichkeitswerte verursacht werden.

Um die Löslichkeit des $BaSO_4$ zu vermindern, kann man z. B. den reagierenden Lösungen progressiv steigende Mengen von Alkohol zugeben. Um den Kurvenverlauf für $BaSO_4$-Niederschläge in einem Medium, welches dieses Salz weniger löst, in das Schema A einzutragen, wollen wir die Größe der $BaSO_4$-Niederschlagskörner z. B. bei der Konzentration der reagierenden Lösungen von N/40 in ca. 48 % Alkohol bestimmen. Es wurde durch Versuche nachgewiesen, daß man dabei einen flockig-gallertartigen Niederschlag erhält, wogegen der in wässerigem Medium erhaltene Niederschlag aus Mikronadeln und sternförmigen Skeletten besteht. Es läßt sich sehr

leicht durch die Dispergationsmethode nachweisen, daß der in alkohol-wässerigem Medium bei N/40 erhaltene $BaSO_4$-Niederschlag aus sehr feinen, ultramikroskopischen Teilchen besteht; fügt man z. B. der Mutterlauge, welche einen flockig-gallertartigen $BaSO_4$-Niederschlag ausgeschieden hat, einen kleinen Überschuß einer N/40 alkohol-wässerigen Lösung irgendeines Bariumsalzes (48 % Alkohol) zu, so wird sich der Niederschlag dann in eine kolloide Lösung dispergieren.

Aus diesen und auch aus ähnlichen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Konzentration der reagierenden Lösungen darstellt, für dasselbe, aber unter den Bedingungen einer geringen Löslichkeit befindliche $BaSO_4$ der für ein wässeriges Medium geltenden Kurve $L_1 t_1'$ gegenüber etwas nach unten und zur linken Seite verschoben wird, d. h. sich der Kurve $L_2 t_1''$ auf dem Schema A nähern wird.

In 47,5 % Alkohol bei einer Konzentration von N/1000 wird das $BaSO_4$ immer noch in der Form von flockig-gallertartigen Niederschlägen erhalten, welche in durchfallendem Lichte rötlich erscheinen. Dieser Versuch zeigt, wie stark die betreffenden Kurven durch die Verminderung der Löslichkeit des Stoffes verschoben werden.

Wenn man den reagierenden Lösungen allmählich Alkohol von 0 bis 48 % zugibt und in solchen alkohol-wässerigen Lösungen das Niederschlagen von $BaSO_4$ untersucht, so wird sich die allmähliche Verschiebung der Fällungskurve nach unten und nach links mit vollkommener Anschaulichkeit offenbaren. Wenn die Löslichkeit des $BaSO_4$ oder eines anderen Stoffes noch mehr verringert wird, so wird die ganze Kurve bei dem Eintreten des Augenblicks t_1''' in dem ultramikroskopischen Gebiete liegen.

Der oben mitgeteilte Fall des Niederschlagens von $CuCl_2$ in ganz trockenem Benzol gibt auch eine Kurve, welche für das ganze Konzentrationsgebiet, von der verschwindend kleinen bis zu der mehrfach normalen, nur solche Niederschläge zeigt, deren kompakte, einzelne[1]) Körner während einer gewissen Zeit aus den Grenzen

[1]) Diese „kompakten" Teilchen sind primäre Strukturelemente der ballen-, quark-, flocken- und gallertartigen Niederschläge und Gallerten. Die Aggregatteilchen sind schon sekundäre Strukturelemente der erwähnten Niederschläge und Gallerten. — Die angegebene Klassifizierung der Teilchen auf kompakte und Aggregatteilchen würde mit den Zsigmondyschen α-Teilchen und

des ultramikroskopischen Gebiets nicht hinaustreten. Die Lage dieser Kurve des Schemas nähert sich der Kurve $L_3\,t_1'''$, welche jetzt untersucht werden soll.

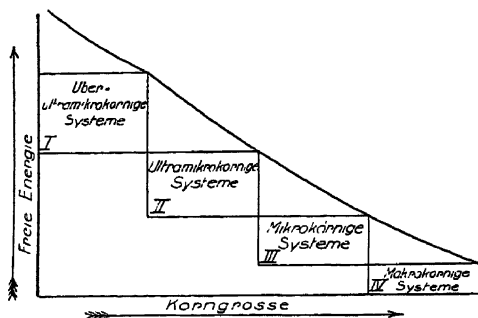
Nun kann man fragen, welche Veränderungen im Laufe der Zeit z. B. die $BaSO_4$-Niederschläge, welche in 48 % Alkohol erhalten wurden, erleiden. Auch in 48 % Alkohol finden für die $BaSO_4$-Niederschläge im wesentlichen dieselben Veränderungen statt, welche Niederschläge desselben Stoffes, die aber durch Reaktionen in wässerigem Medium erhalten wurden, zeigen, nur verläuft der Prozeß unvergleichlich langsamer als im wässerigen Medium. So haben z. B. die flockig-gallertartigen Niederschläge von $BaSO_4$ unter Dispergationsbedingungen nach elfjährigem Liegen unter den kolloiden Lösungen (ca. 50 % Alkohol; Konzentration der reagierenden Lösungen N/10—N/40), die dieselben ausgeschieden haben, ihre flockig-gallertartige Konsistenz beibehalten, nur sind sie bedeutend dichter und matter (weißer) geworden.

Die $BaSO_4$-Niederschläge in 48—50 % Alkohol, welche in N/200- bis N/1000-Lösungen unter Bedingungen, wo keine Dispergation stattfand, erhalten werden, verdichten und vergröbern sich bedeutend schneller, wohl schon nach 24 Stunden nach dem Absetzen der Niederschläge am Boden, was sich leicht mit der Dispergationsmethode feststellen läßt.

Aus diesen experimentellen Daten folgt, daß bei sinkender Löslichkeit die „Selbstkornvergrößerungs-" und „Selbstreinigungs"-Prozesse bei Zimmertemperatur und bei ruhigem Liegen der Niederschläge unter den Lösungen, welche diese Niederschläge ausgeschieden haben, äußerst langsam vor sich gehen; aber jedenfalls finden diese „Selbstprozesse" statt, und darum werden die Kurven L_2t_1''' und L_3t_1''' ebenfalls von einem Kurvengefolge begleitet, wie auch die Kurve L_1t_1' mit ihrem Kurvengefolge: t_2, t_3 . . . . . t_{15} . . . . t_n. Um das Schema A nicht zu verwickelt zu machen, sind diese Kurvenfolgen bei den Kurven L_2t_1'' und L_3t_1''' nicht

β-Teilchen übereinstimmen, wenn man unter α-Teilchen stets kompakte und unter β-Teilchen stets Aggregatteilchen verstehen würde (R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis d. Kolloide 13, 1905). — Über „primäre" und „sekundäre" Strukturen siehe P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte **1**, 373 (1910); **4**, 97 (1912); Grundzüge der Dispersoidchemie 27, 29—32 (Dresden 1911, Verlag Th. Steinkopff). Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. 2. Aufl. 41, 49 u. folg. (1911) („Komplexe" Dispersoide). W. Mecklenburg („Primärteilchen" und „Sekundärteilchen"). Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 262 (1912).

Vorrat von freier Energie besitzt und dann mehr oder weniger schnell in beständige Zustände übergeht[1]).

Auf dem Schema D sind auf der Abszisse in einem „konventionellen“ Maßstabe die Korngrößen und auf der Ordinate die

Schema D.

freie Energie aufgetragen worden. Man braucht das Schema nur anzusehen, um sich sofort einen klaren Begriff von der energetischen Basis der beschriebenen Prozesse der „Selbstkornvergrößerung“ und der „Selbstreinigung“ der Niederschläge zu machen, welche sich im Laufe der Zeit dauernd abspielen.

§ 28c. Betrachtung des speziellen Falles: die ursprünglich entstandenen kristallinischen Gebilde zerfallen im Laufe der Zeit in Teilchen. (Spontanes kolloides und wahres Lösen). Einfluß eines derartigen Zerfallens auf die Form der Fällungskurven.

Die von mir bis jetzt ausgeführte Analyse des Niederschlagungsprozesses würde wohl eine lückenhafte Analyse sein, wenn ich es jetzt unterließe, Sie auf einen speziellen Fall des Niederschlagens aufmerksam zu machen, bei dem die ursprünglich entstandenen kristallinischen Gebilde im Laufe der Zeit spontan in Teilchen zerfallen. Ein derartiges spontanes Zerfallen der kristallinischen Gebilde in Teilchen hat natürlich eine Verschiebung von einem bestimmten Teil der Fällungskurve zur Folge und zwar nicht nach oben, also nicht nach der Richtung der größeren Korndimensionen hin, wie es gewöhnlich vorkommt, sondern im Gegenteil nach unten, also ins Gebiet der kleineren Korndimensionen hinein.

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. (Sitzungsprotokoll 7. Dez. 1906), **38**, 1400 (1906).

Das spontane Zerfallen in Teilchen kommt bei kristallinischen Wachstumsfiguren oder kristallinischen Skeletten[1]) unter gewissen Bedingungen ihrer Entstehung vor, wenn nämlich diese kristallinischen Gebilde äußerst rasch entstanden sind, und wenn sie stark „verunreinigt" sind.

Es bietet praktisch große Schwierigkeiten, alle einzelnen Stadien eines solchen Zerfallens für Stoffe von geringer oder verschwinden l geringer Löslichkeit zu verfolgen; es ist auch eine ganz außergewöhnliche Geduld erforderlich, um unter gewöhnlichen Umständen die Umkristallisation des Bruchstücks zerfallener Skelette in vollflächige Mikrokristalle abzuwarten. Außerdem wird der Prozeß bei sehr lange dauernden Beobachtungen auch durch andere Faktoren (Temperaturschwankungen usw.) beeinflußt. Um allen diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wurde für die Untersuchung ein anderer Stoff (NaCl) gewählt und unter derartige physikalisch-chemische Bedingungen gebracht, daß mit Leichtigkeit alle Stadien wie das Zerfallen der Skelette, so auch die nächstfolgende Umkristallisation der Bruchstücke verfolgt werden konnte. Die charakteristischen Stadien wurden durch Mikrophotographien und Ultramikrophotographien[2]) fixiert, welche bei der Darlegung der entsprechenden Erscheinungen erläutert werden sollen.

Zuerst sei eine allgemeine Bemerkung über die Bildung der kristallinischen Skelette und deren Ultramikrostruktur gemacht.

Schon bei der ersten Untersuchung des Einflusses der Konzentration der reagierenden Lösung auf die Struktur der Niederschläge wurde bemerkt, daß ein beliebiger Stoff bei entsprechenden Niederschlagsbedingungen sich in Form kristallinischer Skelette ausscheidet, und daß die ultramikroskopische Untersuchung[3]) eine

---

[1]) Für den Fall der $BaSO_4$-Skelette ist es sehr schwer zu sagen, ob der Zerfall einzelner dieser Skelette aus denselben Gründen vor sich geht, wie im Fall der NaCl-Skelette, um die es sich hier handelt, oder ob infolge der Diffusions- und Wärmeströmung in der Lösung einige der am zartesten gebildeten, kristallinischen Wachstumsfiguren und Skelette auseinanderbrechen.

[2]) Diese Arbeit wurde in den Jahren 1911—12 ausgeführt und das Manuskript der Kolloid-Ztschr. (s. Kolloid-Ztschr. **11**, 241 (1912)) zugeschickt, aber einige Schwierigkeiten mit der Übersetzung und der Ausbruch des Krieges haben die Veröffentlichung dieser Arbeit in der Kolloid-Ztschr. verhindert. — Der erste Teil dieser Arbeit ist jedoch in dem Journ. d. Russ. Chem. Ges. **47**, 2140—2163 (1915) unter dem Titel „Ultramikroskopie der Kristallisationsphänomene" erschienen.

[3]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **2**, 334 (1908): Konzentration N/10.

ganz eigenartige Struktur der Oberfläche dieser Skelette zeigt: die Oberfläche ist nämlich mit Reihen von kleinsten Vertiefungen und Hügelchen bedeckt, was den Eindruck macht, als wären diese Skelette aus ultramikroskopischen Teilchen gewoben. Ferner konnte öfters beobachtet werden, daß die kristallinischen Skelette, welche bei schnellem Kristallisieren in Gegenwart eines relativ großen Überschusses an einem fremden Stoffe, welcher sich in einem flüssigen Medium in wahr- oder in kolloidgelöstem Zustande befindet, so durchbrochen sind, daß sie eine sehr kurze Lebensdauer haben und in einen so außerordentlich feinkörnigen Niederschlag zerfallen, daß man ihn gewöhnlich „amorph" nennt[1]). Das Ultramikrophotographieren dieser Erscheinungen war mit großen Schwierigkeiten verbunden, welche jedoch zu beseitigen gelungen ist.

Die Erscheinungen, von denen gleich gesprochen werden soll, und welche im weiteren genau beschrieben werden, sind nicht als besondere Eigenschaften irgendeines bestimmten Stoffes zu betrachten, sondern sie sind allgemeine Eigenschaften der unter geeigneten physikalisch-chemischen Bedingungen kristallisierenden Materie.

Die vorliegende Auswahl wurde zugunsten der Kristallisation des Natriumchlorids aus wässeriger Lösung, welche eine dünne Schicht einer Siliziumhydroxydgallerte durchtränkt, nur deswegen getroffen, weil dieser spezielle Fall viele Bequemlichkeiten für das Experimentieren bietet; denn das Natriumchlorid besitzt eine für die Beobachtung der Erscheinungen, von denen die Rede ist, außerordentlich günstige Löslichkeit.

Damit soll direkt zu den Erscheinungen der Bildung und des Zerfalls der Skelette von Natriumchlorid in einer Siliziumhydroxydgallerte übergegangen werden. Für die Versuche wurde ein Filtrat von abgesetztem, kolloiden Gold benutzt, welches durch Vermischen von gleichen Volumina einer 1 %-Lösung des Doppelsalzes von Goldchlorid[2]) und Natriumchlorid ($AuCl_4 \cdot Na \cdot$

---

[1]) P. P. v. Weimarn, z. B. Kolloid-Ztschr. **3**, 300 (1908). Vgl. auch die Beobachtungen von Frankenheim, welche ich in einem Artikel der Kolloid-Ztschr. **7**, 258 (1911) zitiert habe. — Es wäre noch zu bemerken, daß die durchbrochenen Skelette aus rein mechanischen Gründen in Stücke zerfallen können, z. B. beim Schütteln der Lösungen infolge von Konvektionsströmchen, die in der Lösung auftreten usw.

[2]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **11**, 287 (1912).

$2\,H_2O$) mit 1% Natriumsilikatlösung hergestellt wurde (die Lösung wurde aus einem kristallinischen Präparat hergestellt). Das Filtrat wurde auf eine Glasplatte gegossen (z. B. auf einen großen Objektträger), das Überflüssige abgegossen und die nachgebliebene dünne Schicht in trockener Atmosphäre bei Zimmertemperatur abgedampft. Unter diesen Kristallisationsbedingungen von NaCl in Siliziumhydroxydgallerte bilden sich zuerst Skelette und Dendriten von Natriumchlorid, von deren Formen die Mikro- und Ultramikrophotographien einen Begriff geben. Abb. 74 stellt eine Mikrophotographie, Abb. 75 eine Ultramikrophotographie vor; die Vergrößerung beider Aufnahmen ist dieselbe und zwar 92fach. Auf der Mikrophotographie sind die Dendriten etwas undeutlich abgebildet; denn sie haben eine sehr feine Struktur und unterscheiden sich sehr wenig in ihren optischen Eigenschaften von denen des umgebenden Mediums. Auf der Ultramikrophotographie erscheint die Struktur der Dendriten mit vollkommener Deutlichkeit.

Auf Abb. 76 und 77 sind dendritenartige Bildungen von etwas anderer Form als auf der ersten Tafel wiedergegeben; die Vergrößerung dieser Aufnahmen ist fast viermal so groß wie die der Abb. 74 und 75, also 340fach. (Mikrophotographie-Abb. 76; Ultramikrophotographie-Abb. 77.)

Die Ultramikrophotographie von Abb. 75 hat sicher an die Ultramikrophotographie des Zellhäutchens der Bariumsulfatgallerte (siehe Abb. 33), welche eine konzentrische, körnige, wie von einem Zentrum ausgehende Struktur hatte, erinnert. Natürlich ist die Struktur bei dem Bariumsulfat unvergleichlich feiner als die Struktur auf dem vorgezeigten Ultramikrophotogramm des Natriumchlorids.

Wir kommen nun zu den Natriumchloridskeletten zurück. Nach einigen Stunden vom Beginn der Kristallisation an kann man sehen, daß die Dendriten und die kristallinischen Skelette in einzelne Teilchen zerfallen sind, deren Größen und Entfernungen voneinander in weiten Grenzen variieren; einzelne Skelette haben sich während dieser Zeit bereits in Reihen mikroskopischer Würfelchen umgewandelt, welche sich den ursprünglichen Abzweigungen der Skelette entlang abgesondert haben und voneinander durch bedeutende Zwischenräume getrennt sind.

Die drei nächsten Ultramikrophotographien illustrieren das oben Gesagte auf vorzüglichste Weise. Die Ultramikrophotographie der Abb. 78 (Vergrößerung 92fach) zeigt in dem oberen

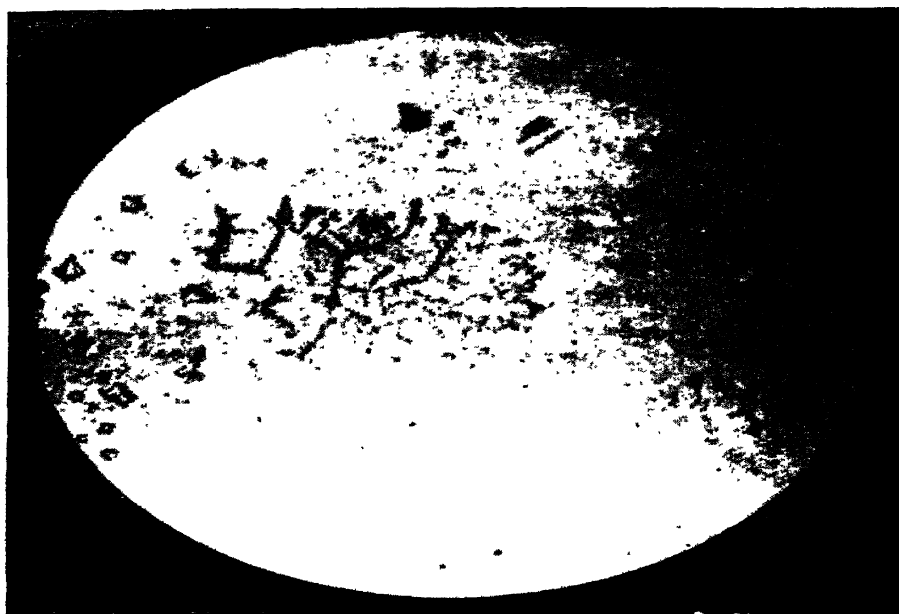



Abb 74.

Abb. 75.

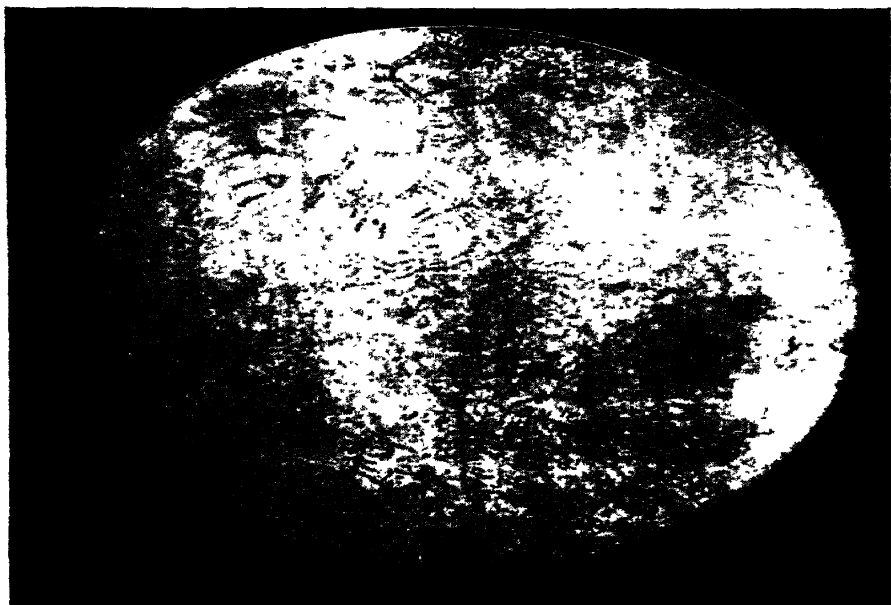



Abb. 76.

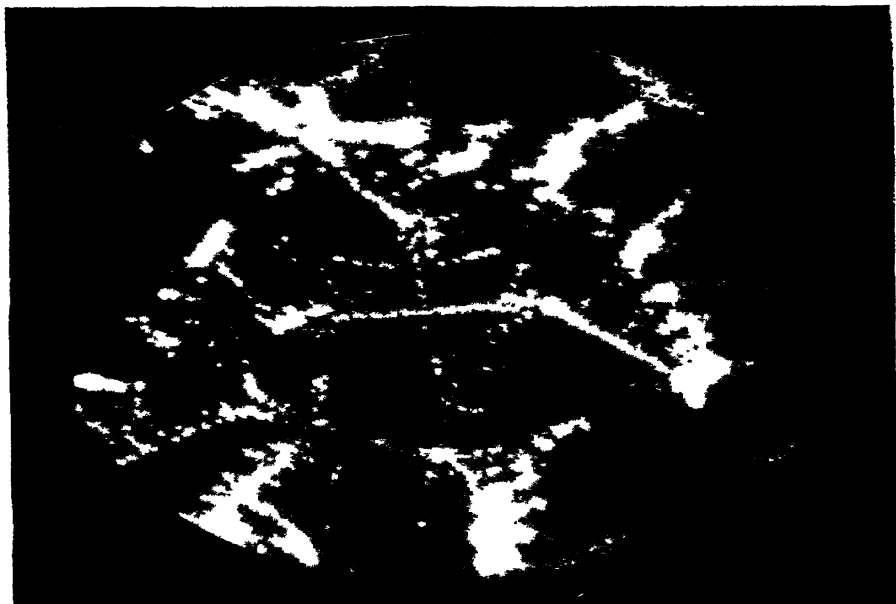



Abb. 77.

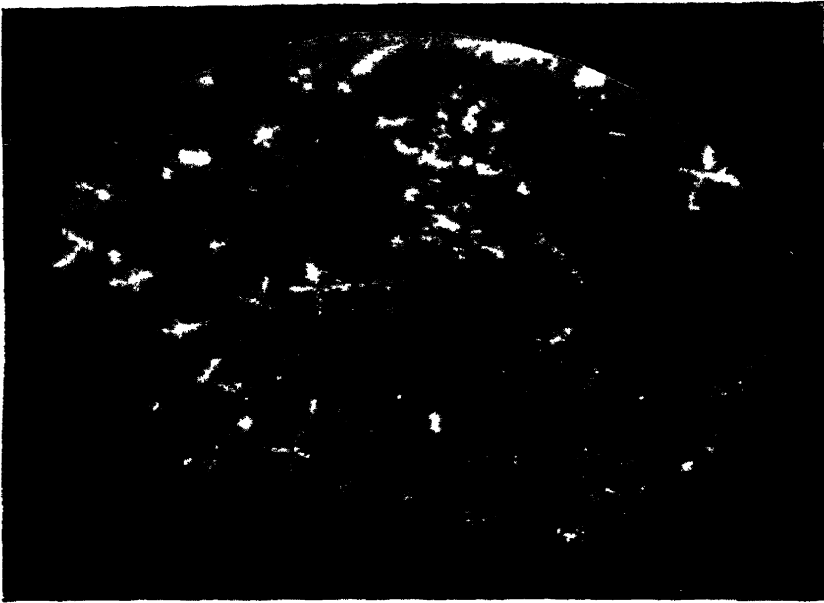



Abb. 78.

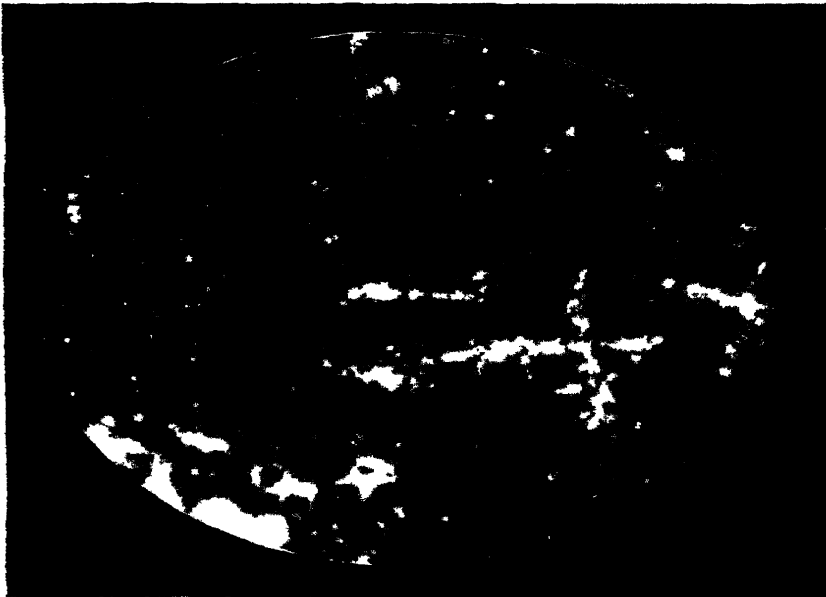



Abb. 79.

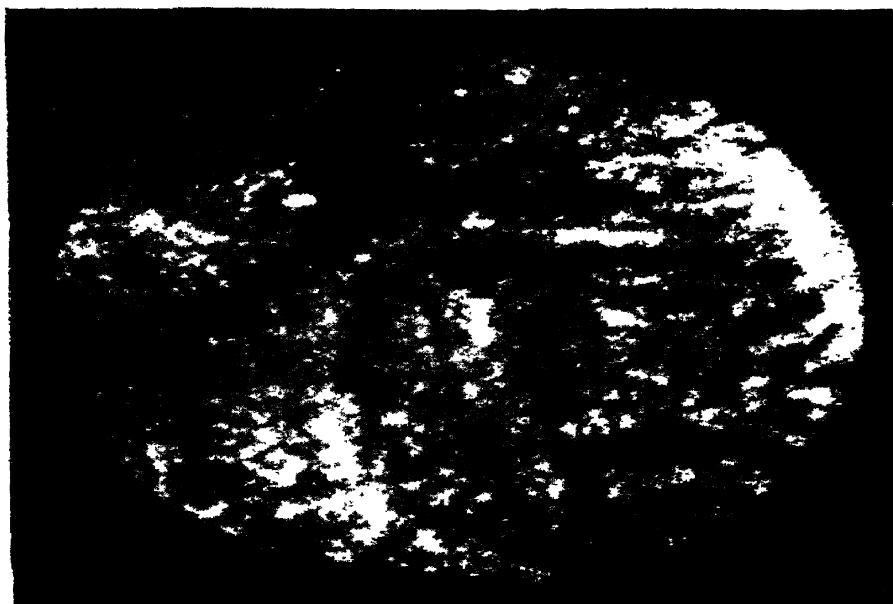



Abb. 80.

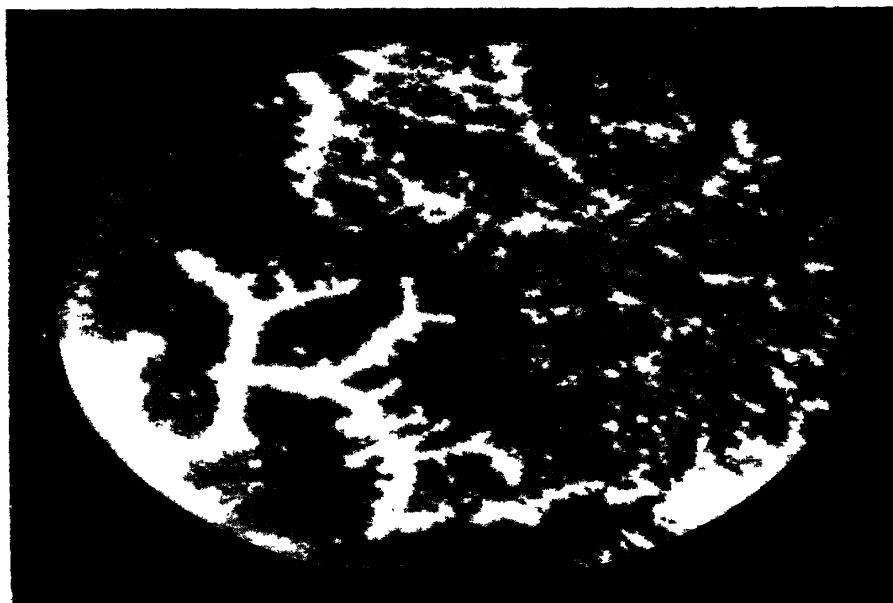



Abb. 81.

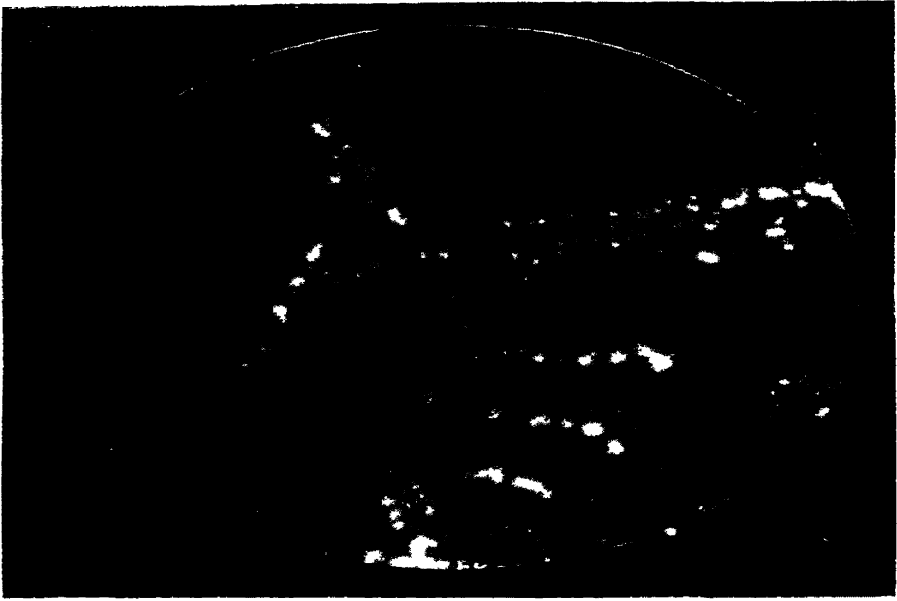



Abb. 82.

Abb. 83.

Teile ganz deutlich in kleine Würfelchen von Natriumchlorid zerfallene Dendriten; diese Würfelchen sieht man noch deutlicher[1]) auf der Ultramikrophotographie der Abb. 79, welche bei einer 340fachen Vergrößerung aufgenommen wurde. Obgleich die Ultramikrophotographien auf lichthoffreien Platten von Ilford aufgenommen wurden, erscheint dennoch die Würfelform der Teilchen besonders der kleineren durch Lichthöfe etwas entstellt; bei unmittelbarer Beobachtung wird aber die regelmäßige Würfelform der Teilchen mit vollkommener Deutlichkeit wahrgenommen. Die Ultramikrophotographie Abb. 82 (Vergrößerung 340fach) demonstriert Natriumchloridwürfelchen, welche sich den ursprünglichen Abzweigungen des Skeletts entlang mit ziemlich großen Abständen zwischeneinander angeordnet haben. Diese Ultramikrophotographien veranschaulichen mit Deutlichkeit die Tatsache, daß die Dendriten im Laufe der Zeit in feinste Teilchen zerfallen, welche sich nachher allmählich vergrößern und zu großen, prächtig ausgebildeten Mikrowürfeln von Natriumchlorid anwachsen. Es ist sehr schwer, den Augenblick festzustellen, an dem der für das Mikroskop und das Ultramikroskop ungeteilte Dendrit oder das NaCl-Skelett in Teilchen zerfällt. In der Tat bietet die Oberfläche des Skeletts schon in den ersten Momenten seiner Existenz eine Andeutung körniger Struktur, die zuweilen so fein ist, daß die Körner fast wie miteinander zusammengeflossen erscheinen. Doch zeigen die Beobachtungen der Bildung einzelner Skelette, daß sich diese in vielen Fällen aus einem Zentrum entwickeln, aus welchem sie auch für das Mikroskop und das Ultramikroskop ungeteilt nach allen Seiten wachsen. Daß die Skelette in den ersten Momenten ihrer Existenz eine Ganzheit sind, ist daraus leicht ersichtlich, daß sie z. B. beim $BaSO_4$ in wässerigem Medium längere Zeit in der Lösung herumschwimmen können, ohne in Teilchen zu zerfallen. Ferner ist man durch unmittelbare Beobachtung in keiner Weise berechtigt, positiv zu behaupten, daß diese Skelette ein Resultat des unmittelbaren Vereinigens der unter dem Ultramikroskop sichtbaren Teilchen sind. Es kommt häufig bei der Bildung von Niederschlägen, welche später Skelette enthalten, vor, daß sich in der Lösung ursprünglich eine Menge feiner Teilchen bildet, welche sich nachher teilweise in Skelette umwandeln. Es wäre

[1]) Vgl. diejenige Stelle, an der sich die von den Pfeilen auf Abb. 78 und 79 angegebenen Linien schneiden.

aber gefährlich, daraus zu schließen, daß sich die Skelette durch Vereinigung von ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen gebildet haben; denn es gibt ja auch einen anderen Weg, nämlich das Anwachsen der Teilchen zu Skeletten auf Kosten des molekular gelösten oder sich in überultramikroskopischer Verteilung befindenden Stoffes. Die Entwicklung von kleinsten Teilchen zu Skeletten auf die soeben beschriebene Weise wurde mehrmals während der Untersuchungen der Niederschlagsbildung beobachtet; was den ersten Weg anbelangt, so erscheint er in den gegebenen Fällen theoretisch möglich, doch zweifle ich, daß es leicht wäre, sich auf experimentellem Wege mit vollkommener Sicherheit[1]) zu überzeugen, daß sich die Kristallisation eben auf diese Weise vollzieht. Bei sehr schneller Entwicklung der Skelette durch Wachstum unter Bezugnahme auf die allgemeine Bewegung der Teilchen sowie auf die Anhäufung in Flocken ist es nämlich ganz unmöglich, der Vereinigung der Teilchen in Form von Skeletten zu folgen, auch wenn diese Vereinigung in Wirklichkeit stattfindet. Jedenfalls verläuft die Skelettbildung für das NaCl bei den angegebenen Bedingungen mit solch einer Geschwindigkeit, daß man diesem Bildungsprozesse auf keine Weise mit Deutlichkeit folgen kann.

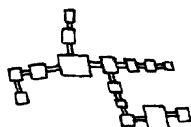
So muß man denn in voller Übereinstimmung mit den Daten der unmittelbaren Beobachtung annehmen, daß die kristallinischen Skelette und Dendriten von NaCl bei den oben angegebenen Versuchsbedingungen auf Kosten des Stoffes entstanden sind, welcher sich in der Lösung im Zustande einer überultramikroskopischen Verteilung befand (im einzelnen natürlich auch in molekularer Verteilung), und daß sie in den ersten Momenten ihrer Existenz ein ungeteiltes Ganzes darbieten.

Wodurch wird das weitere Zerfallen der Dendriten in feinste Teilchen verursacht?

Die Ursache dieses Zerfallens ist die Ungleichartigkeit der kristallinischen Skelette als solcher und ebenso in bezug auf das umgebende Medium, genauer auf seine Lösungsfähigkeit. Mit anderen Worten, man kann sich das kristallinische Skelett in Form einer ungeteilten[2]) Verwachsung von feinsten Teilchen verschiedener

[1]) Nur in Gällerten (l. c.) z. B. von $BaSO_4$ kann man zuweilen die Vereinigung der Teilchen zu Sphärolithen dank den für solche Beobachtungen außerordentlich günstigen Bedingungen verfolgen.

[2]) Selbstverständlich können die feinsten Zweige der Skelette während des Kristallisationsprozesses durch Konzentrationsströme abgebrochen werden, was auch in Wirklichkeit vorkommt.

Größen vorstellen z. B. in der Form einer rosenkranzartigen Verwachsung, welche durch folgende schematische Skizze dargestellt sei:

Diese Auffassung des Skeletts als einer rosenkranzartigen Verwachsung enthält natürlich nicht die Voraussetzung, daß sich zuerst ultramikroskopisch sichtbare Teilchen, aus welchen das Skelett zusammengesetzt ist, gebildet hätten; denn bei ununterbrochenem Anwachsen aus einem Zentrum können solche Wachstumsbedingungen eintreten, bei denen die Abzweigungen des Skeletts periodisch entweder dünner werden oder sich wieder verdicken. Somit ist jetzt klar, weshalb die kristallinischen Skelette im Laufe der Zeit in einzelne Teilchen zerfallen müssen.

Was die weitere Vergrößerung dieser einzelnen Teilchen bis zu der Größe deutlicher Mikrowürfel betrifft, so ist wohl diese Erscheinung nichts anderes als nur eine „Selbstkornvergrößerung" des Niederschlags durch die größere Löslichkeit der kleinen Körner im Vergleich zu den großen.

Es kommt oft vor, daß sich ein kristallinisches Skelett in Reihen von zueinander parallel liegenden Würfelchen, welche sich den ursprünglichen Abzweigungen des Skeletts entlang[1]) anordnen, umwandelt. Diese Anordnung darf uns natürlich nicht überraschen: denn die Würfelchen haben sich aus den Teilchen des Skeletts entwickelt, welche in dem Skelette mehr oder weniger zueinander parallel orientiert waren. Es kommt natürlich vor, daß ganz zufällige Einwirkungen die ursprüngliche Lage der Teilchen verändern können; in diesem Falle werden die aus diesen Teilchen entwickelten Würfelchen schon nicht zueinander parallel liegen.

Jetzt soll das Lösen und Wiederentstehen der Skelette von Natriumchlorid besprochen werden. Durch mäßiges Anwärmen und Abkühlen kann man natürlich die Dendriten und die Skelette

[1]) Da die Zweige des Skeletts nach dem Auflösen mehr oder weniger deutliche Abdrücke in der Siliziumhydroxydgallerte hinterlassen (vgl. R. Liesegang, Kolloid-Ztschr. 10, 225 (1912)), ist es leicht, ihre ursprüngliche Anordnung zu bemerken.

sich vollständig auflösen und nachher sich wieder bilden lassen. Dabei kann man bemerken, daß ein Tropfen der Lösung, welcher an Stelle des ununterbrochenen Dendriten entstanden ist, die allgemeinen Umrisse des Dendriten zuweilen beibehält, und daß bei der Wiederkristallisation ein kristallinisches Gebilde entsteht, welches zuweilen dem ursprünglichen Dendriten ähnlich ist. Mit anderen Worten, beim Lösen des Dendriten zieht dieser aus der umgebenden Gallerte des Siliziumhydroxyds Wasser an, und die entstandene Lösung ist von der übrigen Masse der Gallerte scharf abgesondert. Wenn man einen bereits in einzelne, merklich voneinander getrennte Teilchen zerfallenen Dendriten löst, so entstehen an den Stellen dieser Teilchen Tröpfchen. Hat man die oben beschriebenen Erscheinungen nicht von Anfang an verfolgt, so können dieselben zu vielen Irrtümern Anlaß geben: man kann z. B. denken, daß sich die Tropfen der Lösung selbständig in symmetrische Formen gruppieren, oder daß die Formen des Tropfens schon vor der Kristallisation die Umrisse des zukünftigen Skeletts angenommen haben usw.[1]. Alle diese Voraussetzungen können natürlich in dem Falle, den wir hier betrachten, nur als phantastisch angesehen werden.

Die Wiederkristallisation der gelösten Dendriten verläuft dennoch stürmisch, obgleich sie bei schwächeren Übersättigungen geschieht als denjenigen, bei denen diese Dendriten ursprünglich entstanden waren, wobei starke Konzentrationsströme im Inneren der Tropfen hervorgerufen werden: beim Durchströmen der Lösung zwischen den wachsenden Zweigen der Dendriten werden diese Zweige öfters gebogen und sogar abgebrochen.

Es ist mir nicht gelungen, vor dem Beginn der Kristallisation die Bildung von etwaigen ultramikroskopischen Teilchen zu beobachten, was die von mir über den Wachstumsmechanismus der kristallinischen Skelette mitgeteilten Daten bestätigt.

Die besprochenen Erscheinungen sollen wieder an Mikro- und Ultramikrophotographien von Dendriten und Skeletten von Natriumchlorid erläutert werden.

Auf Abb. 74 und Abb. 76 (stärkere Vergrößerung) sind Mikroaufnahmen von bereits zerfallenen Dendriten dargestellt; doch kann man dieses Zerfallen bei der mikroskopischen Beleuchtungsmethode nicht sehen; denn die Abdrücke, welche auf der Gallerte

---

[1]) Vgl. J. Skworzow, Kolloid-Ztschr. 9, 1907 (1911).

von den schon aufgelösten Teilen des Dendriten hinterblieben sind, verfließen mit den noch nicht gelösten Teilen und machen den Eindruck einer gewissen Ungeteiltheit des Bildes. Abb. 75 und Abb. 77 (stärkere Vergrößerung) stellen Ultramikrophotographien von Dendriten vor, welche deutlich in Teilchen differenziert sind; unter dem Mikroskop erscheinen dieselben Dendriten ungeteilt genau wie die auf Abb. 74 und 76 wiedergegebenen. Auf Abb. 75 kann man auch einzelne NaCl-Würfelchen sehen; einige von ihnen sind Entwicklungen der Enden der Skelettzweige.

Auf Abb. 78 und Abb. 79 (stärkere Vergrößerung desselben Präparats) sind kreuzförmige Skelette, welche schon in Teilchen zerfallen sind, abgebildet. In einem Teile der Aufnahme haben sich die Teilchen zu großen Würfelchen entwickelt. Die übrigen feinsten Teilchen sind wie auf Abb. 78 und 79, so auch auf Abb. 75 und 77 noch so klein, daß es unmöglich ist, ihre Form auch bei sehr starken Vergrößerungen zu unterscheiden; alle diese Teilchen sehen kugelförmig aus.

Die Abb. 80 und 81 geben einen Begriff vom Zerfall der Dendriten einer sonderbaren, vielzweigigen Form in kleinste Teilchen; an einzelnen Stellen sind die Teilchen ganz ordnungslos zerstreut, und der Niederschlag sieht „amorph" aus.

Abb. 82 stellt einen Abdruck eines Dendriten in Siliziumhydroxyd, welcher mit NaCl-Würfeln bestreut ist, dar.

Schließlich gibt Abb. 83 ein kompaktes, kristallinisches NaCl-Skelett mit sehr feinen, ultramikroskopischen Unebenheiten.

Alle Ultramikrophotographien sind auf lichthoffreien Platten von Ilford bei einer Beleuchtung mittels einer 20-Ampère-Bogenlampe aufgenommen worden; Exposition 8—15 Sekunden[1]).

Jetzt seien einige Bemerkungen über das Lösen der feinen, plattenförmigen Kristalle und über das sog. spontane kolloide Lösen gemacht, wobei ich das letztere mit dem spontanen wahren Lösen des Stoffes in Zusammenhang stellen werde.

Nicht nur die kristallinischen Skelette und Dendriten, welche bei oben beschriebenen Bedingungen erzeugt worden waren, stellen instabile, in Teilchen zerfallende Systeme dar: auch die feinen,

[1]) Ich habe mich mit zwei Vergrößerungen (92 und 340) begnügt; denn die höheren Vergrößerungen machen die Ultramikrophotographien minderwertig, ohne irgendwelche Vorzüge im Sinne der Klarlegung der Struktureinzelheiten zu bieten.

plattenförmigen Kristalle zerfallen unter gewissen Umständen in einzelne Stückchen[1]).

Damit ein derartiger Zerfall stattfinden kann, ist entweder eine kristallographische Ungleichartigkeit des Kristalls oder eine Ungleichartigkeit der lösenden Wirkung des Dispersionsmittels in verschiedenen Punkten derselben Kristallfläche[2]) erforderlich. Die wirbeligen, konzentrischen Ströme verursachen bei dem Lösen z. B. von $BaSO_4$-Makrokristallen in siedender H_2SO_4 spiralförmige und trichterförmige Vertiefungen an den Flächen des Kristalls und zersplittern sie schließlich in einzelne Stücke[3]). Wir werden uns hier nicht bei der ungleichartig lösenden Wirkung des Dispersionsmittels (z. B. infolge Entstehung von Wirbeln in diesem Medium usw.), welche den Zerfall des Kristalls in einzelne Stücke hervorruft, aufhalten und werden nur das Zerfallen einer kristallinischen Platte untersuchen, wenn dieses Zerfallen durch die Ungleichartigkeit ihrer kristallinischen Struktur verursacht wird.

Stellen Sie sich eine kristallinische Platte vor, die die schematische Zeichnung wiedergeben soll. Wenn bei der Kristallisation ein Teil des Stoffes nur wenig von der streng parallelen Lage abgewichen war (auf der Zeichnung sind diese Teile schwarz wiedergegeben), so müssen wir, wenn diese Abweichungen auch verschwindend klein gewesen sind, aus rein geometrischen Gründen annehmen, daß im Inneren des Kristalls Scheideflächen existieren, welche diesen Kristall einem Aggregate von Kristallen nahebringen. Solche „innere" Oberflächen der kristallinischen Heterogenität sind allen Kristallen eigen außer den ideal-homogenen Kristallen mit ideal-glatten Flächen[4]). Ein Kristall, welcher keine innere Oberfläche hat, ist gegenüber dem Kristall, welcher solch eine Fläche besitzt, als stabil zu bezeichnen, und selbstverständlich

---

[1]) Über das Lösen des homogenen Kristalls siehe O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 481 (Leipzig 1888, Verlag W. Engelmann) und das Buch von A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle (Leipzig 1910, Verlag W. Engelmann).

[2]) Siehe den interessanten Artikel von Niggli, „Über Zwillingskristalle", Kolloid-Ztschr. **10**, 288 (1912).

[3]) P. P. v. Weimarn, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 221 (1911).

[4]) Wenn man einen kristallinischen Stoff zerschlägt, so erhält man ein kristallinisches Pulver, dessen einzelne Körner auch eine „innere Oberfläche" haben (Risse usw.). Das muß man bei der Untersuchung der Veränderungen der Eigenschaften des Stoffes im Zusammenhang mit seinen Korngrößen stets im Auge behalten.

wird die Kristallplatte desto weniger stabil sein, je mehr diese innere Fläche entwickelt ist, und desto leichter wird die Platte in einzelne Teilchen zerfallen, nachdem sie eine gewisse Zeit unter der Lösung, aus welcher sie ausgeschieden war, gelegen hat. Während des Lösungsprozesses verläuft ein solcher Zerfall natürlich noch schneller als bei dem Kontakte mit einer gesättigten Lösung; beim Lösen kann schon die Entstehung von Ätzfiguren, welche Unebenheiten an den Flächen hervorrufen, Anlaß zum Zerfallen des Kristalls geben.

Die oben beschriebenen Erscheinungen des Zerfallens kristallinischer Skelette in disperse Teilchen können auch als Beispiele für das Zerfallen infolge von Störungen der kristallinischen Homogenität dienen.

Bei den so launenhaft gekrümmten, kristallinischen Skeletten müssen diese Störungen der kristallinischen Homogenität in den weitesten Grenzen stattfinden, und darum muß in diesem Falle die innere Oberfläche sehr stark entwickelt sein.

Auf Grund des oben Gesagten haben wir das Recht, die kristallinischen Skelette als Aggregate disperser Teilchen anzusehen, welche nicht immer streng parallel zusammengewachsen sind, obgleich das Wachstum von einem Zentrum ausgegangen ist.

Ein kristallinisches System strebt durch alle erreichbaren Mittel immer dem Zustande seiner maximalen Stabilität zu, dem Zustande des ideal-homogenen Kristalls, und wenn dieser stabile Zustand nicht durch eine innere Umgestaltung der Atome oder der Moleküle schnell erreicht werden kann, und zugleich ein Lösungsmittel anwesend ist, so wird unter Zuhilfenahme dieses Lösungsmittels die kristallinische Ungleichartigkeit aufgehoben: der ungleichartige Kristall zerfällt in kleinere Kriställchen, welche schon homogener sind, wobei das größte und das homogenste dieser Kriställchen die übrigen auffrißt und sich zu einem Kristalle von der ursprünglichen Masse, jedoch größerer Homogenität ausbildet.

Diese Erwägungen sind nicht ohne Bedeutung für die sog. „spontane Dispergation" der Kristalle.

Hier sei die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß die Löslichkeit eines Stoffes nicht nur von der Korngröße des Niederschlags, sondern auch von der kristallographischen Homogenität dieser Körner und von dem „Verunreinigungsgrad" der Körner beeinflußt wird.

Wenn man diese letzteren Einflüsse vernachlässigt und die Veränderungen der Löslichkeit ausschließlich der Einwirkung der Korngröße zuschreibt, so erhält man selbstredend falsche Resultate[1]).

Sie wissen bereits aus dem oben Mitgeteilten, daß bei einer spontanen Dispergation der Dendriten und überhaupt der Kristalle mit einer inneren Oberfläche der kristallographischen oder einer andersartigen Inhomogenität das Lösungsmittel in erster Linie die obenerwähnten Bildungen an ihren „schwachen" Punkten angreift. Wenn die Abstände dieser „schwachen" Punkte voneinander makroskopische Dimensionen haben, so entstehen als Resultat der spontanen Dispergation grobe, makroskopische Niederschläge. Sollten die Abstände dieser „schwachen" Punkte voneinander mikroskopisch sein, so werden bei spontaner Dispergation Niederschläge mit feinsten mikroskopischen Körnern, evtl. Suspensionen entstehen. Wenn schließlich dieselben Abstände ultramikroskopisch gewesen sind, so haben wir den Fall eines „spontanen kolloiden Lösens" vor Augen, welches zur Entstehung kolloider Lösungen oder kolloider Niederschläge (wenn die entstandenen kolloiden Lösungen sofort gerinnen) Anlaß gibt.

Es ist wichtig, hier zu bemerken (obgleich diese Frage erst im zweiten Vortrage auseinandergesetzt wird), daß der Mechanismus des „wahren" spontanen Lösens eines Stoffes derselbe ist wie der des spontanen kolloiden Lösens eines Stoffes.

Ich werde mich auf das wahre Lösen eines sich in festem Zustande befindenden Stoffes beschränken. Auch der vom kristallographischen Standpunkte aus ideale und der vom chemischen Standpunkte ideal reine Kristall haben ihre „schwachen" Punkte im Sinne der Intensität der entwickelten vektorialen Atomkräfte wie auch im Sinne der Wirkung des Lösungsmittels. Da nun diese „schwachen" Punkte wenigstens in den typischen Fällen voneinander durch Zwischenräume von überultramikroskopischer Ordnung getrennt sind, so werden beim wahren Lösen überultramikroskopische Systeme entstehen. Dabei muß aber hier ausdrücklich hervorgehoben werden, daß erstens die angegebenen Zwischenräume unter geeigneten Um-

---

[1]) Das bezieht sich auch auf andere physikalisch-chemischen Eigenschaften z. B. auf die Veränderungen der Schmelztemperatur der Körner usw. Siehe P. P. v. Weimarn, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 230 (1911); Kolloid-Ztschr. **7**, 208 (1910).

ständen auch von ultramikroskopischer Ordnung sein können und zweitens, daß die dispergierbaren Teilchen sich so stark solvatisieren können, daß sich infolge des spontanen wahren Lösens Systeme mit ultramikroskopischen Teilchen bilden.

Nun, meine Herren, wollen wir auf die Daten zurückkommen, die ich Ihnen über das Zerfallen in Teilchen der kristallinischen Skelette und Dendrite von NaCl mitgeteilt hatte und aus diesen Daten die allgemeinen Schlußfolgerungen ableiten.

Um diese Schlußfolgerungen in der modernen Sprache der Kolloidlehre auszudrücken, soll daran erinnert werden, daß nach der Terminologie von Wo. Ostwald statt der Korngröße des Niederschlags vom Dispersitätsgrad des Niederschlags (der Dispersitätsgrad ist das Verhältnis der Oberfläche des Korns zu seinem Volumen) gesprochen werden kann.

Wegen der bedeutenden Löslichkeit von NaCl haben die hochdispersen Teilchen, welche bei dem Zerfallen der kristallinischen Skelette und bei der Umkristallisation entstehen, trotz der erschwerten Diffusion der Lösung in der dünnen Gallertschicht, welche durch Adsorptionskräfte an die Oberfläche der Glasplatte angepreßt ist, eine kurze Lebensdauer. Für einen weniger in Wasser löslichen Stoff als das NaCl oder für dasselbe NaCl in einem anderen Dispersionsmittel, welches NaCl weniger löst, werden die hochdispersen Zerfallsstadien kristallinischer Skelette von längerer Dauer sein.

Der Niederschlag, welcher beim Zerfallen der Skelette schwer löslicher Stoffe erhalten wird, kann eine hohe Dispersität sehr lange behalten; denn der Umkristallisationsprozeß verläuft sehr langsam. Jedoch sind wir wegen dieser Langsamkeit der Umkristallisation nicht berechtigt, einen derartigen hochdispersen Niederschlag „amorph" zu nennen: man darf nicht in eine wissenschaftliche Nomenklatur solche Termina einführen, deren Wurzel in der Beschränktheit der menschlichen Geduld liegt.

Das oben über die NaCl-Skelette Gesagte gilt unter entsprechenden Bedingungen auch für einen beliebigen anderen Stoff; die verschiedenen Löslichkeiten der Stoffe verursachen nur quantitative Verschiedenheiten in dem Verlaufe des Prozesses.

Auf Grund des über die Versuche mit NaCl Mitgeteilten und auf Grund anderer meiner Versuche können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

1. Die kristallinischen Skelette und Dendriten, welche bei höheren Konzentrationswerten oder bei schnellem

Abdampfen des Lösungsmittels oder überhaupt in einem die regelrechte Entwicklung der Kristalle verhindernden Medium entstanden sind, kann man als Verwachsungen disperser Teilchen, welche teilweise nicht ganz regelrecht nebeneinander orientiert waren, betrachten.

2. Solche kristallinische Systeme sind wegen der starken Entwicklung der äußeren wie auch der „inneren" Oberflächen (die letztere ist ein Resultat der Störungen der kristallinischen Homogenität) in dem Dispersionsmedium, welches diese Systeme ausgeschieden hat, unstabil.

3. Wegen dieser Unstabilität zerfallen die kristallinischen Skelette in disperse Teilchen von verschiedenen Dispersitätsgraden. Kleine Temperaturschwankungen befördern dieses Zerfallen.

4. Die Niederschläge, welche als Resultat dieses Zerfallens der Skelette und Dendriten erhalten werden, sind, da sie disperse Teilchen von verschiedenen Dispersitätsgraden enthalten, unstabil, und ihre Dispersität nimmt im Laufe der Zeit ab.

5. Ein in disperse Teilchen zerfallenes kristallinisches Skelett strebt durch den Prozeß des gegenseitigen Auffressens der Teilchen danach, sich in einen vollflächigen Kristall umzuwandeln.

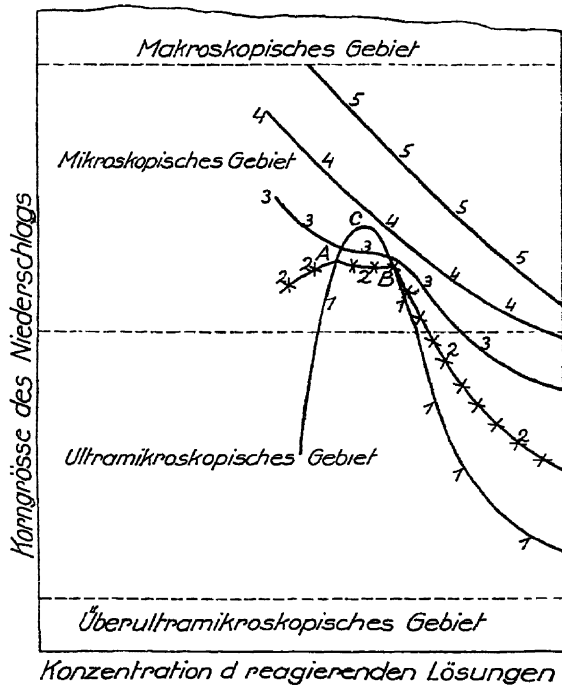
6. Die Fähigkeit, vektorial zu großen Kristallen zu wachsen, ist den Teilchen aller Dispersitätsgrade, die an der äußeren Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegenden Teilchen nicht ausgeschlossen, eigentümlich.

7. Die Niederschläge, welche sich beim Zerfallen der Dendriten bilden, und welche aus so kleinen Teilchen bestehen, daß sich die äußere kristallinische Form dieser Teilchen unter mikroskopischen und ultramikroskopischen Bedingungen nicht feststellen läßt, sind zweifellos kristallinische Niederschläge.

8. Das Lösen von kristallinischen Gebilden (Skeletten, Dendriten, plattenförmigen Kristallen usw.), welche durch eine starke Entfaltung der äußeren und der inneren Oberflächen resp. durch Störungen ihrer kristallinischen Homogenität charakterisiert werden, geschieht

als ein Zerfallen dieser Gebilde in disperse Teilchen, bevor sie sich endgültig gelöst haben („spontane Dispergation", „kolloides Lösen der Kristalle").

Jetzt, meine Herren, werde ich die Ihnen bereits mitgeteilten Daten über den Zerfall in Teilchen der beim Niederschlagen ursprünglich entstandenen kristallinischen Gebilde durch ein Schema (Schema E) illustrieren.

Wir nehmen an, daß beim Niederschlagen eines Stoffes X im oberen Teil des Abschnittes ACB der Kurve mit dem Zeichen 1

Schema E.

solche kristallinische Gebilde entstanden sind, die im Laufe der Zeit in Teilchen zerfallen, wobei wir ferner annehmen, daß bei den Niederschlägen, die den Punkten A und B der Kurve entsprechen, die Korngrößen bei dem für das Schema gewählten Maßstabe während der der Kurve mit den Zeichen 2 entsprechenden Zeitperiode unverändert bleiben. Dann wird die Kurve mit dem Zeichen 1 nach Ablauf von bestimmten Zeitperioden (vom Momente des Zusammenmischens der reagierenden Lösungen angerechnet), zuerst die Lage der Kurve mit den Zeichen 2 und in der Folge (nachdem der Umkristallisationsprozeß in dem

Abschnitte AB der Kurve mit den Zeichen 2 den Zerfallsprozeß überwunden hat) die Lagen der Kurven mit den Zeichen 3, 4, 5 usw. der Reihe nach einnehmen. Es ist selbstverständlich, daß der Abschnitt AB der Kurve mit den Zeichen 2 auch andere Formen haben kann als die von mir aufgezeichnete.

Es ist mir nicht gelungen, und zwar wegen der bereits angedeuteten experimentellen Schwierigkeiten für den Fall des Niederschlagens von $BaSO_4$ die Frage zu lösen, in welchem Prozentverhältnis zu der gesamten Anzahl der Körner des Niederschlages die durchbrochenen Skelette oder die Wachstumsfiguren zerfallen, die in der Nähe des Maximums der Kurve AL_1B (Schema A) entstehen. Das einzige, was ich behaupten kann ist, daß einzelne $BaSO_4$-Skelette mit der Zeit in Teilchen zerfallen, ähnlich wie die bereits besprochenen NaCl-Skelette. Es wäre aber durchaus falsch, auf Grund dessen, was ich Ihnen alles über den Zerfall in Teilchen von kristallinischen Skeletten mitgeteilt habe, zu folgern, daß allerhand skelett- und dendritartige, kristallinische Bildungen unter allerhand Bedingungen in Teilchen zerfallen müssen. Dieser Schluß ist deswegen falsch, weil zahlreiche Versuche darauf hindeuten, daß, wenn das Nährmaterial in zureichenden Mengen anfließt, die kristallinischen Skelette, ohne vorläufig irgendwie in Teilchen zu zerfallen, durch Anwachsen und Verwachsen kompakte Kristalle ergeben.

Doch die stark verunreinigten und solche, die sehr stark entwickelte innere Oberflächen infolge kristallographischer Inhomogenität aufweisen, kristallinischen Skelette, Dendriten, plattenförmigen Kristalle usw. werden immer in Teilchen zerfallen, sowohl beim Liegen unter der Mutterlauge wie auch bei ihrem Auflösen.

Die Tatsache, daß sämtliche obenerwähnten kristallinischen Gebilde unbeständig sind, kann und muß mit einer anderen Tatsache in Zusammenhang gestellt werden, nämlich mit der Verminderung der Korngröße von Niederschlägen (von $BaSO_4$) beim Niederschlagen zwar mit denselben Konzentrationen der reagierenden Lösungen, jedoch bei Gegenwart mehr oder weniger beträchtlicher Mengen wahr- oder kolloidgelöster Stoffe, die den Niederschlag verunreinigen oder, anders ausgedrückt, an demselben adsorbiert werden[1]). Wenn man z. B. die Bildungsreaktion des

[1]) Über den Einfluß der Verunreinigung (Adsorption) und der Anwesenheit einer großen Anzahl fremder Moleküle beim Niederschlagen auf den Niederschla-

$BaSO_4$ in wässerigen Gelatine- oder Agarlösungen von bestimmten Konzentrationen oder in konzentrierten Salzlösungen ausführt, indem man z. B. die reagierenden Lösungen für das Niederschlagen von $BaSO_4$ (z. B. nach der Reaktion $Ba(CNS)_2 + MnSO_4$) nicht in reinem Wasser herstellt, sondern in mehr oder weniger starken, wässerigen Lösungen von $Mn(CNS)_2$ oder von anderen gut löslichen Salzen.

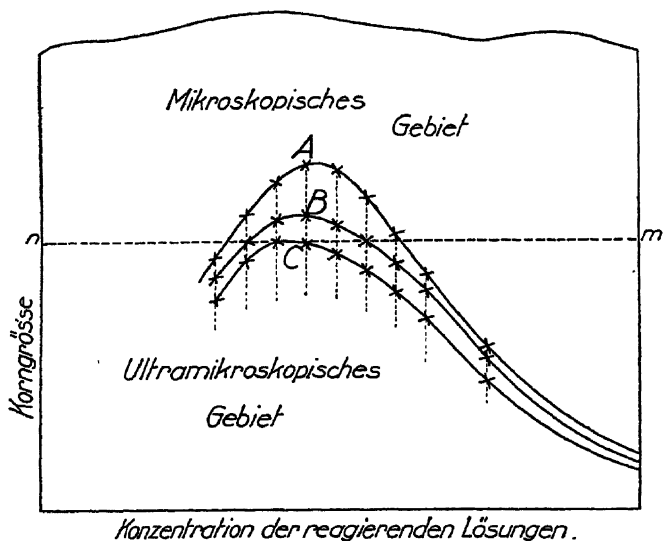
Es ist nicht schwer zu verstehen, daß die entstehenden Kristalle nicht unbegrenzt durch fremde Stoffe verunreinigt sein können; es ist auch nicht schwer zu verstehen, daß die verunreinigenden Moleküle, wenn sie sich in der Lösung in einer Konzentration, die eine bestimmte Grenze überschreitet, vorfinden, schon die Ganzheit der entstehenden Kristalle verletzen werden, und wo ohne diese verunreinigenden Moleküle ein einziger Kristall von bestimmten Dimensionen entstehen würde, werden bei deren Gegenwart schon mehrere Kristalle, aber von kleineren Dimensionen zustandekommen. Bildlich gesprochen wirken diese fremden, verunreinigenden Moleküle auf den in Kristallisation begriffenen Stoff in der Art einer Menge Keile, die den Stoff in eine Anzahl kristallinischer Körner zerspalten. Je größer die Fällungsgeschwindigkeit des Stoffes, desto eifriger werden diese Keile — die verunreinigenden Moleküle — den kristallisierenden Stoff zerschmettern.

Die kristallinischen Gebilde, die im Laufe der Zeit in Teilchen zerfallen (Skelette, Dendriten usw.), können ebenfalls als Ergebnis der Einwirkung solcher Keile angesehen werden; nur haben hier diese Keile ihr Werk nicht ganz bis zu Ende gebracht; sie sind nur imstande gewesen, im kristallinischen Gebäude Risse und Störungen hervorzubringen, konnten aber nicht verhindern, daß sich dieses ausbildet; das fertige Gebäude erwies sich aber als nicht widerstandsfähig und mit der Zeit dem Zerfall ausgesetzt.

Das Schema, welches ich Ihnen nun vorzeige, wird Ihnen, meine Herren, in anschaulicher Weise den Einfluß der verunreinigenden Moleküle auf die Korngröße der Niederschläge illustrieren (Schema F).

---

gungsprozeß siehe: P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 650 (1906); **41**, 322, 728 (1909) usw.; Nachrichten des St. Petersburger Berginstitutes **1**, 255 (1908); Koll.-Ztschr. **2**, 206 (1908); **4**, 252—256 (1909); **6**, 32 u. folg., 179 (1910); Kolloidchem. Beih. **1**, 399 u. folg.; **4**, 97, 116 (1912); Grundzüge der Dispersoidchemie 15—20, 97—98 (1911). Verlag von Th. Steinkopff, Dresden, usw.

Die Kurve A auf diesem Schema entspricht einer bestimmten Konzentration dieser verunreinigenden Moleküle; für die Kurve B ist diese Konzentration der verunreinigenden Moleküle größer;

Schema F.

für die Kurve C ist sie noch größer; die Linie nm ist die Grenze zwischen den mikroskopischen und den ultramikroskopischen Gebieten.

So vermindern also die verunreinigenden Moleküle die Korngrößen der Niederschläge[1]).

§ 28d. Einige Worte über normale und anormale Fällungskurven[2]).

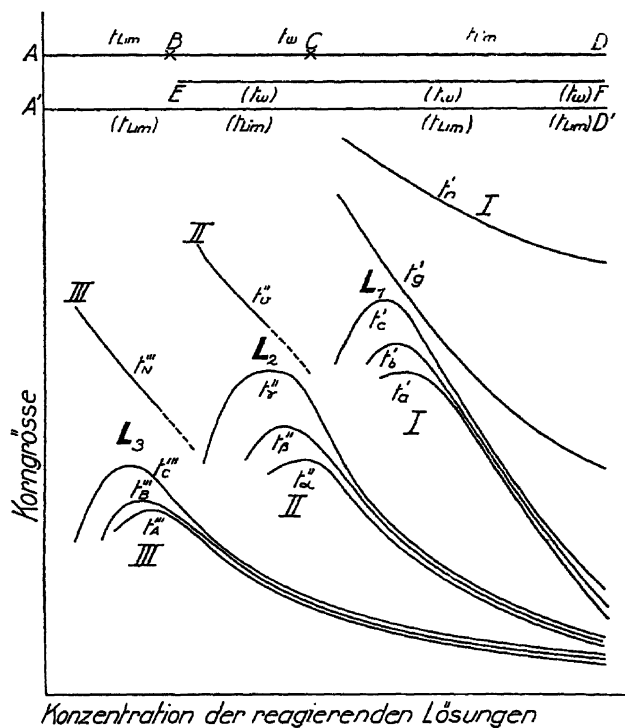
Meine Herren! Durch das Studium der Fällungsprozesse an zahlreichen Stoffen bin ich zum Schluß gekommen, daß eben die Kurven jene allgemeinen Formen, über die schon genügend lange die Rede war, die normalen Fällungskurven sind, die den Zusammenhang zwischen der Konzentration der reagierenden Lösungen und der Korngröße zum Ausdruck bringen. Angesichts

---

[1]) Darüber ausführlicher: siehe unten, Dritter Vortrag.

[2]) Vgl. P. P. von Weimarn, Koll.-Ztschr. **4**, 138 (1909); Zur Lehre von den Zuständen der Materie, 89 (1914), Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden. Siehe auch meine Abhandlung „Über den Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Korngröße von Kristallen der Niederschläge", Koll.-chem. Beih. XVIII, 44, 1923.

der großen Wichtigkeit der durch diese normalen Fällungskurven ausgedrückten Gesetze muß ich noch einmal auf diese Kurven in aller Kürze eingehen.

Praktisch (s. Schema G) ist es zweckmäßig, die Fällungskurven in Kurven mit Maxima wie die Kurven t'_a, t'_e, t'_c (s. Schema G) und Kurven ohne Maxima wie t'_g, t'_n einzuteilen.

Schema G.

Die Gruppe I der Kurven bezieht sich auf den Fall, wo der Stoff unter die Löslichkeitsbedingungen L_1 versetzt worden ist.

Sind die Bedingungen der Löslichkeit umgeändert worden, und wird der Stoff zuerst unter die Löslichkeitsbedingungen L_2 und dann L_3 gebracht, wobei $L_1 > L_2 > L_3$ ist, so werden sich die Fällungskurven bei Verminderung der Löslichkeit nach unten und nach links verschieben.

Wie schon früher bereits gesagt wurde, streben alle Kurven nach ihrem Grenzzustande[1]) hin, welcher sich durch eine fast

[1]) Auf Schema G geht die Korngrößenachse über die Konzentration der reagierenden Lösungen, die der Sättigungskonzentration L_3 entspricht.

gerade, der Konzentrationenachse fast parallel verlaufende Linie wiedergeben läßt, sobald man beim Fällen die Volumina der reagierenden Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen so genommen hat, daß sich gegen Ende des Niederschlagens immer die gleichen Gewichtsmengen Niederschlag bilden. Für die Gruppe I der Kurven wird die Grenz-Fällungskurve auf Schema G durch die Linie CD, für die Gruppe II der Kurven durch die Linie BD und schließlich für die Gruppe III durch die Linie AD dargestellt.

Dagegen sind die Zeitperioden, die erforderlich sind, um diesen Grenzzustand zu erreichen, für die Kurvengruppen I, II und III bei weitem nicht einander gleich, und wenn

$$L_3 < L_2 < L_1,$$

so ist

$$t_{\mathbf{lim}} > t_{\omega} > t_{\mathbf{lim}},$$

d. h. daß die kürzeste Zeitperiode jenem Fall entsprechen wird, wenn der Stoff sich unter den Bedingungen der allergrößten Löslichkeit befindet.

Die Kurvengruppen I, II und III kann man ebenso als solche ansehen, die sich auf drei chemisch verschiedene Stoffe mit den entsprechenden Löslichkeiten L_1, L_2 und L_3 beziehen. In diesem Fall können die Grenzkurven wegen der verschiedenen Dichten der Stoffe, aus denen die Niederschläge bestehen, schon nicht mehr zusammentreffen und werden die folgenden Lagen einnehmen: z. B. CD für die Gruppe I, EF für die Gruppe II und A'D' für die Gruppe III.

Meine Herren! Auf dem Schema G sind ganz bewußt weder auf der Konzentrationenachse noch auf der Korngrößenachse feste Maßstäbe angegeben worden.

Ich will noch einmal wiederholen, daß ich es absichtlich getan habe und zwar aus dem Grunde, weil die durch dieses Schema zum Ausdruck gebrachten allgemeinen Niederschlagungsgesetze für Stoffe von beliebiger Löslichkeit gelten bleiben und zwar ganz abgesehen davon, ob man die Kristalle der Niederschläge dieser Stoffe mit dem unbewaffneten Auge, mit dem Mikroskop oder mit dem Ultramikroskop erkennen kann. Es ist durchaus wesentlich, auch zu beachten, daß die Maxima bei den Fällungskurven zustandekommen, gleichgültig, ob wir auf der Koordinaten-

achse die linearen Dimensionen der Körner oder ihre Gewichte abgetragen haben[1]); im letzteren Fall wird sich das Maximum nur nach links ins Gebiet kleinerer Konzentrationen[2]) verschieben.

Die Notwendigkeit der Existenz eines Maximums bei den Fällungskurven wird durch folgendes hervorgerufen: Von einer bestimmten Konzentration der reagierenden Lösungen an und bei progressiver Vergrößerung dieser Konzentration (z. B. für $BaSO_4$) tritt eine progressive Verminderung der Körner des Niederschlages ein, wobei sich der Niederschlag praktisch momentan bildet; dagegen werden bei progressiver Verkleinerung der Konzentration der reagierenden Lösungen, von der oben bezeichneten bestimmten Konzentration an, solche Konzentrationen erreicht, bei denen der Niederschlag schon nicht mehr momentan erscheint, sondern immer mit mehr und mehr Verspätung (übersättigte Lösungen), wobei das Wachstum der ursprünglich entstehenden, allerfeinsten Kriställchen derart verzögert wird, daß man es schon messen kann.

Wir haben z. B. in einer der Lösungen aus dem Gebiete schwacher Konzentrationen nach einer halben Stunde nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen das Erscheinen einer durch ultramikroskopische Kriställchen hervorgebrachten Opaleszenz beobachtet; nach derselben halben Stunde befindet sich in einer der Lösungen aus dem Gebiete sehr großer Konzentrationen ein Niederschlag, der zwar momentan entstanden war, aber dessen Körner während dieser halben Stunde das ultramikroskopische Gebiet noch nicht verlassen haben. Bei den Konzentrationen der reagierenden Lösungen, welche zwischen diesen beiden Lösungen mit ultramikroskopischen Niederschlagskörnern liegen, werden die Niederschläge nach einer halben Stunde schon größere Körner haben.

Es ist ganz klar, daß, wie man auch die Größe der Körner bestimmen wollte (sei es durch ihre Längen, mittlere Dimensionen, mittlere Gewichte u. dgl.), die Existenz eines Maximums bei den Fällungskurven unvermeidlich ist; aber ganz natürlich ist die

---

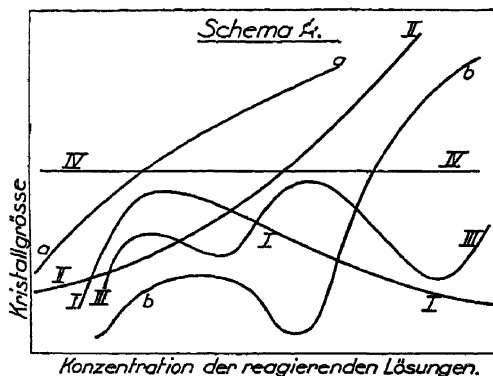
[1]) Sven Oden (Koll.-Ztschr. **26**, 100—121, 1920) hat an Hand seiner wundervollen Sedimentiervorrichtung einen meiner Sätze bestätigt, nämlich „daß mit abnehmender Konzentration der reagierenden Lösungen die Teilchenmassen zunehmen" (l. c. 121); es ist aber schwer, vermöge dieser Vorrichtung den links vom Maximum liegenden Teil der Kurve festzustellen.

[2]) Die durchbrochenen Wachstumsfiguren haben ein kleineres Gewicht als z. B. die kompakten Kristalle von etwas kleinerer Länge.

Stelle der Kurve, an der sich das Maximum vorfindet, dadurch bedingt, ob wir die Korngröße des Niederschlages nach dem einen oder nach dem anderen Maße bestimmt naben.

Es haben also die Fällungskurven in sämtlichen normalen Fällen des Niederschlagens entweder deutliche Maxima, oder die Fällungskurven haben keine Maxima[1]); diese Kurven drücken die folgenden Gesetze aus:

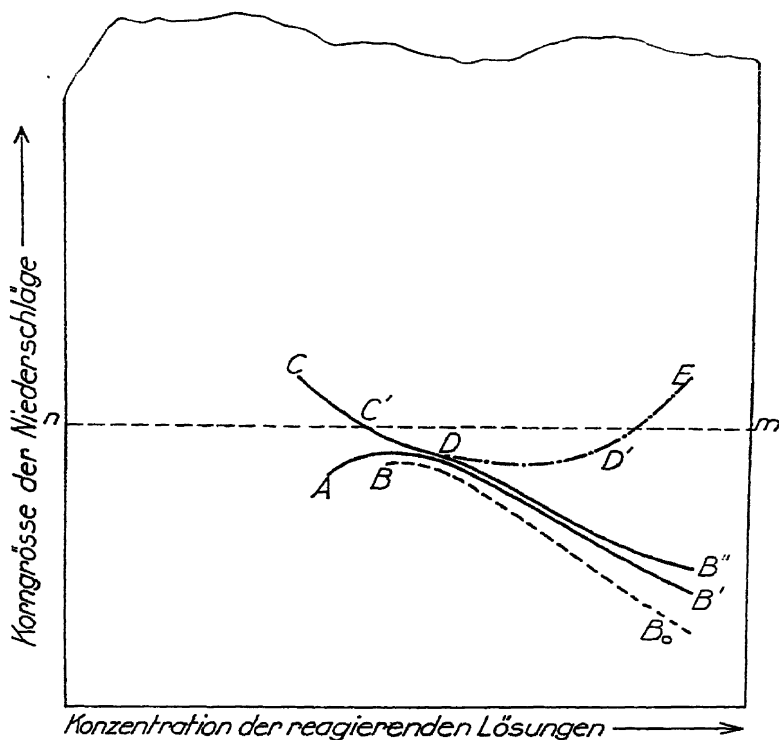
1. Bei progressiv anwachsender Konzentration der reagierenden Lösungen nimmt die Korngröße der Niederschläge zuerst zu, bis sie ein Maximum erreicht und dann von diesem Maximum an progressiv ab. (Kurven mit Maxima.)
2. Bei progressiv anwachsender Konzentration der reagierenden Lösungen nimmt die Korngröße der Niederschläge progressiv ab. (Kurven ohne Maxima.)

Natürlich gelten diese Gesetze nur für normale Fällungsprozesse, also für solche Fällungsprozesse, bei denen mit anwachsender Konzentration der reagierenden Lösungen die Geschwindigkeit der Reaktion und der Bildung der festen Phase des Niederschlages normalerweise (d. h. allerhand Neben-reaktionen bleiben aus) zunimmt, und die Löslichkeit infolge der Bildung des zweiten Reaktionsproduktes sich nicht in dem Maße erhöht, um den Einfluß des Steigens der Konzentration der reagierenden Lösungen auf das Niederschlagen zu kompensieren[2]).

Schema H.

Es versteht sich von selbst, daß, wenn man bei Verwirklichung der Fällungsreaktion künstlich (oder bei Verwirklichung komplizierter Reaktionen, bei denen dasselbe automatisch zustande kommt) derartige Faktoren einführt, die die Geschwindigkeiten

[1]) Über die theoretische Notwendigkeit der Existenz von Maxima auch in diesem Fall war schon früher die Rede.

[2]) Bei Ausführung von Reaktionen in der Art von $H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + H_2O$ kann natürlich von einem zweiten Reaktionsprodukt keine Rede sein.

der Reaktion und des Niederschlagens dazu zwingen, sich mit der Konzentration der reagierenden Lösungen anomal zu verändern (z. B. sich zu vermindern), die die Zahl der Kristallisationszentren bei kleinen Konzentrationen vergrößern oder die die Löslichkeit bei größeren Konzentrationen übermäßig erhöhen, so können

Schema J.

die Fällungskurven auch den umgekehrten Verlauf als die normalen Kurven[1]) zeigen (z. B. die Kurven II, a auf Schema H) oder überhaupt die verschiedensten Formen (s. Kurven auf Schema H) haben[2]). Solche Fällungsprozesse müssen als anomale bezeichnet werden; einige solcher Fälle werden von mir an späterer Stelle[3]) besprochen.

[1]) Auf einige solche anomale Fälle werde ich in meinem dritten Vortrage mit einiger Ausführlichkeit eingehen.

[2]) Die Kurve mit den Zeichen I auf Schema H stellt den normalen Typus einer Fällungskurve mit Maximum dar.

[3]) Siehe weiter: Dritter Vortrag.

Es kommt aber auch vor, daß die Beobachter selbst daran schuld sind, wenn die Fällungskurven eine anomale Form aufweisen. Ein Beispiel davon werde ich Ihnen, meine Herren, gleich vorführen (s. Schema J). Der Forscher gießt eine Serie der reagierenden Lösungen von progressiv wachsenden Konzentrationen zusammen; zwischen den Punkten B und B' ist das Niederschlagen momentan, und es entstehen kolloide Lösungen, deren Teilchengrößen nach Verlauf eines sehr kurzen Zeitabschnittes vom Moment des Zusammengießens der reagierenden Lösungen an die punktierte Linie BB_0 ergeben. Zwischen den Konzentrationen, die den Punkten C' und C entsprechen, erhält man übersättigte Lösungen, d. h. in diesen Lösungen kann man die Niederschlagsteilchen nicht sofort bemerken. Etwa 24 Stunden nach dem Zusammenmischen der reagierenden Lösungen wird der Beobachter gewahr, daß in den Gefäßen, die den Konzentrationen zwischen den Punkten C und C' entsprechen, ein Niederschlag am Boden liegt; auch in den Gefäßen, die den Konzentrationen zwischen D' und E entsprechen, befinden sich Niederschläge, und nur in den Gefäßen, die den Konzentrationen zwischen den Punkten D und D' entsprechen, findet er Suspensionen und kolloide Lösungen.

Wenn man nicht die Struktur der Niederschläge gründlich studiert hat, so kann man die Kurve CC'DD'E für die Fällungskurve halten, die der Zeitperiode = 24 Stunden entspricht. Es befinden sich indessen in dem Abschnitt CC' der Kurve wirklich verhältnismäßig große Mikrokristalle, wogegen im Kurvenabschnitt D'E mikroskopische Aggregatteilchen auftreten, die aus ultramikroskopischen Teilchen bestehen[1]. Die echte Fällungskurve für die Zeit 24 Stunden, nämlich CB'', wird im gegebenen Fall durchaus normal sein.

Auf solche Irrtümer[2]), die darauf beruhen, daß man kompakte Teilchen mit Aggregatteilchen verwechselt, stößt man nicht selten auch in der speziellen wissenschaftlichen Literatur; solche Fälle muß man natürlich von den anomalen Fällungsprozessen unterscheiden, die z. B. eine ebensolche Kurve CC'DD'E ergeben, wenn beim Niederschlagen dem Kurvenabschnitte DD'E eine starke progressive Löslichkeitserhöhung des sich niederschlagenden Stoffes entspricht. Allerdings würde aber das Mikroskop in diesem Fall

[1]) Dies kann durch Dispergation des Niederschlages bewiesen werden.

[2]) Darüber siehe ausführlicher meinen dritten Vortrag.

in dem Kurvenabschnitt D'E kompakte Kristalle und nicht Aggregatteilchen aufdecken.

Meine Herren! Alles, was ich Ihnen bis jetzt mitgeteilt habe, ist von besonderer Wichtigkeit, um sich eine klare Vorstellung über den Prozeß des Übergangs aus der „Welt der Kristalloide" in die „Welt der Kolloide" zu machen.

Ich bin überzeugt, daß Sie jetzt bei der Herstellung des einen oder des anderen Stoffes sowohl in der Form von „kolloiden" wie auch in der Form von „kristalloiden" Niederschlägen keine besonderen Schwierigkeiten finden werden; ich kann also zu den Entstehungsbedingungen der ersten Form des temperatur-irreversiblen kolloiden Zustandes, zu den „kolloiden" Lösungen übergehen.

II. Die Allgemeinheit der ersten Form (d. h. der kolloiden Lösungen) des temperatur-irreversiblen kolloiden Zustandes.

§ 29. Der temperatur-irreversible kolloide Zustand ist nichts anderes als der kolloide Zustand verschwindend wenig löslicher (praktisch unlöslicher) Stoffe [1]).

Ich glaube, meine Herren, daß ich nach allem dem, was ich Ihnen bereits über die Niederschlagsprozesse von Stoffen mitgeteilt habe, nicht mehr zu beweisen brauche, daß jene Art des Kolloidzustandes, die ich im Anfang meines Vortrages (§ 3) als „temperatur-irreversible" Art bezeichnet hatte, nichts anderes als der kolloide Zustand verschwindend wenig löslicher (praktisch unlöslicher) Stoffe ist.

Aus dem Teil meines Vortrages, der Ihnen bereits bekannt ist, wissen Sie schon, in welcher Weise man einen beliebigen, unter die Bedingungen verschwindend geringer Löslichkeit in dem einen oder in dem anderen Lösungsmittel versetzten Stoff in Form von kolloiden Niederschlägen erhalten kann, d. h. in der zweiten Form (siehe § 2) des temperatur-irreversiblen kolloiden Zustandes.

---

[1]) Die Einteilung des Kolloidzustandes der Materie in zwei Arten: I. Der kolloide Zustand praktisch unlöslicher Stoffe und II. Der kolloide Zustand löslicher Stoffe (oder der temperatur-reversible kolloide Zustand), bietet gewisse Bequemlichkeiten im Sinne der Klassifikation (s. unten).

Es ist nun meine Aufgabe, den Beweis dazu zu bringen, daß auch die erste Form des temperatur-irreversiblen kolloiden Zustandes, nämlich die kolloiden Lösungen unter Innehaltung gewisser Bedingungen für einen beliebigen Stoff in Lösungsmitteln, die diesen Stoff verschwindend wenig lösen, oder, anders ausgedrückt, die ihn praktisch nicht lösen, erhalten werden können.

Meine Herren! Wenn ich über kolloide Niederschläge und kolloide Lösungen der temperatur-irreversiblen Art des Kolloidzustandes spreche und diese mit den Bedingungen verschwindend geringer Löslichkeit des Stoffes in Zusammenhang stelle, so ist dieser Zusammenhang natürlich nur in dem Sinne zu verstehen, daß bei der Bedingung einer verschwindend geringen Löslichkeit der Stoffe die Zeitperioden ihrer Existenz im temperatur-irreversiblen kolloiden Zustande von genügender Dauer (von unseren üblichen Gesichtspunkten aus betrachtet, z. B. für praktische Zwecke) werden.

Vom theoretischen Standpunkte aus, welcher auch dem wirklichen Sachverhalt vollkommen entspricht[1]), kann man einen jeden Stoff, abgesehen von irgendwelchen Eigenschaften, die ihm zukommen, oder von den Bedingungen seiner Löslichkeit, immer dazu zwingen, durch das kolloide Zustandsstadium zu gehen und in demselben bestimmte endliche Zeiträume hindurch zu verweilen.

Es werden aber diese theoretisch „bestimmten, endlichen" Zeitperioden für chemisch nicht besonders komplizierte Stoffe[2]), sobald sie unter die Bedingungen einer guten, ja sogar nur einer merklichen Löslichkeit versetzt worden sind, wobei auch die Diffusion — folglich auch das Wachstum der Teilchen — nicht irgendwie gehemmt wurde, wie dies meine systematisch ausgeführten Versuche zeigten, von denen schon bereits die Rede war (und auf die wir im weiteren noch zurückkommen werden), vom praktischen Standpunkt aus betrachtet, „verschwindend klein" ausfallen, so daß man sie einfach vernachlässigen kann.

[1]) P. P. v. Weimarn: Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 1400 (1906); Grundzüge der Dispersoidchemie 35—36 (1911). Verlag von Theodor Steinkopff.

[2]) Über den Kolloidzustand chemisch besonders komplizierter und merklich löslicher Stoffe, und auch solcher Stoffe, die zwar im desolvatisierten Zustande chemisch einfach sind, aber unter die Bedingungen einer reichlichen Solvatation gestellt worden sind, s. unten im Kapitel über den temperatur-reversiblen kolloiden Zustand.

Ein klares Verständnis von dem, was ich eben über die beiden Gesichtspunkte: den „theoretischen" und den „praktischen", von denen aus man die Existenz eines beliebigen Stoffes im Kolloidzustande betrachten kann, sagte, ist für die Aneignung des Mechanismus der Synthese der kolloiden Lösungen von ganz besonderer Wichtigkeit.

Zur Betrachtung dieser Synthese gehe ich nun über.

§ 30. Die zwei Grundmethoden der Herstellung kolloider Lösungen. Spezielle Methoden.

Die kolloiden Lösungen können nach zwei Grundmethoden[1]) hergestellt werden: der Aggregationsgrundmethode und der Dispergationsgrundmethode[2]).

Die erste Methode besteht im Fixieren des Aggregationsprozesses (z. B. beim Ausscheiden von Kristallen oder von Flüssigkeitströpfchen aus einer Lösung) bei einer bestimmten Teilchengröße, welche dem kolloiden Dispersitätsgrade entspricht. Man kann leicht verstehen, daß bei jeder Aggregation[3]) aus dem Atom- oder Molekularzustande (z. B. bei der Kristallisation aus Lösungen, beim Kondensieren von Flüssigkeitsdämpfen usw.) die Teilchen unbedingt auch durch den kolloiden Dispersitätsgrad hindurchgehen müssen, d. h., daß die Teilchen in bestimmten Momenten der Aggregation ultramikroskopische Dimensionen haben müssen.

Ebenso müssen bei jeder Dispergation eines Stoffes (z. B. beim Lösen von gutlöslichen Kristallen irgendeines Stoffes in Wasser usw.) bis zum Molekular- oder Atomzustande[4]) die

---

[1]) Th. Svedberg hat in seinem Buche „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" die zwei Grundmethoden zur Erhaltung kolloider Lösungen die „Kondensationsmethode" und die „Dispersionsmethode" genannt; da wir gewöhnlich immer den Ausdruck „Aggregatzustand" gebrauchen, soll dem Ausdrucke „Aggregationsmethode" entschieden der Vorzug gegeben werden; ferner müßten wir, wenn wir uns des üblichen Ausdruckes „Aggregat" bedienen, eigentlich auch den entsprechenden Ausdruck „Dispergat" anwenden, und deswegen wäre der Ausdruck „Dispergationsmethode" dem Ausdrucke „Dispersionsmethode" vorzuziehen.

[2]) P. P. v. Weimarn, z. B. Grundzüge der Dispersoidchemie VI. (1911.) Verlag Th. Steinkopff.

[3]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge, 35 (1911). Zum ersten Male habe ich darauf schon im Jahre 1906 hingewiesen: Journ. d. Russ. Chem. Ges. 38, 1400 (1906).

[4]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge, l. c.

Teilchen durch den kolloiden Dispersitätsgrad hindurchgehen, d. h. in bestimmten Momenten der Dispergation müssen die Teilchen ultramikroskopische Dimensionen haben.

Die Aufgabe der kolloiden Synthese ist die Herstellung solcher physikalisch-chemischer Bedingungen bei den Aggregations- und den Dispergationsprozessen, bei welchen die kolloiden Stadien dieser Prozesse für eine mehr oder weniger lange Zeit fixiert werden.

Je nach dem einen oder anderen der Verfahren, welche die Aggregations- und die Dispergationsprozesse hervorrufen, können die Aggregationsgrundmethode und die Dispergationsgrundmethode in einzelne spezielle Methoden eingeteilt werden; im weiteren sollen diese speziellen Methoden, um sie von den Grundmethoden zu unterscheiden, einfach „Methoden" genannt werden. Dabei muß man aber nicht vergessen, daß alle diese speziellen, einzelnen Methoden ihrem Wesen nach sich von den Grundmethoden natürlich nicht unterscheiden, und man könnte darum eigentlich ohne Einführung dieser Unterteilungen, welche, wie oben erwähnt, sich voneinander nur dadurch unterscheiden, daß man verschiedene Mittel für das Hervorrufen der Aggregation oder der Dispergation anwendet, sehr gut auskommen. Obgleich diese Unterteilungen zwar von dem Standpunkte der allgemeinen Theorie der Erscheinungen aus keinen Wert haben, aber dennoch gewisse praktische Vorteile bieten, da sie die Klassifikation und auch die Darstellung erleichtern, so werde ich diese im weiteren beibehalten.

Im vorliegenden Vortrage werden wir uns hauptsächlich mit der Gewinnung kolloider Lösungen nach der Aggregationsgrundmethode[1]) befassen, und dabei werden wir uns auf die kolloiden Lösungen niedriger Konzentrationen, welche feste oder flüssige Teilchen in einem suspendierten (kolloid-gelösten) Zustande enthalten, beschränken. Diese Beschränkung wird jedoch durch den zweiten Vortrag, in welchem unter anderem auch über die Herstellung kolloider Lösungen von höheren Konzentrationen nach beiden Grundmethoden die Rede sein wird, reichlich ergänzt.

Jetzt werde ich aus dem Material, das sich im Laufe meiner mehrjährigen Arbeit (1905—1923) angesammelt hat, eine Reihe

---

[1]) Doch halte ich mich unten bei einer Dispergationsmethode mit einiger Ausführlichkeit auf, nämlich bei der mechanischen Herstellungsmethode kolloider Lösungen.

von Beispielen für die Herstellung kolloider Lösungen von kleinen Konzentrationen einzelner Grundstoffe (S, Se, Te, P, Au und Ag) anführen.

§ 31. Kolloide Lösungen von Grundstoffen (S, Se, Te, P, Au und Ag).

§ 31a. Methode des schnellen Ersatzes des einen Dispersionsmittels durch ein anderes[1]).

Die folgende Methode ist ein Einzelfall der Aggregationsgrundmethode. In eine Flüssigkeit, welche den Stoff, den man in kolloidgelöstem Zustande erhalten will, verschwindend wenig löst, wird ein gewisses Quantum einer wahren Lösung dieses Stoffes in einer anderen Flüssigkeit, welche sich in der ersten Flüssigkeit löst, gegossen. Die auf diese Weise hergestellte Mischung zweier Flüssigkeiten oder nach Wo. Ostwalds Terminologie das „Dispersionsmittel" muß den im kolloid gelösten Zustande zu erhaltenden Stoff auch nur verschwindend wenig lösen. Nach dieser Methode wurden gegen Ende 1906[2]) kolloide Lösungen von Gelatine und Agar hergestellt (durch Eingießen von schwachen, wässerigen Lösungen dieser Stoffe in große Volumina Alkohol), welche äußerst langsam einen Niederschlag ausschieden. Über diese kolloiden Lösungen wurden bereits einige Daten mitgeteilt.

In späteren Arbeiten (1906—1910) wurde diese Methode für die Herstellung kolloider Lösungen einiger Salze angewandt: z. B. des $CaCrO_4$ durch Eingießen einer verdünnten, wässerigen Lösung in ein großes Volumen kalten Äthers, welchem etwas Alkohol beigemischt wurde, u. dgl.; schließlich habe ich zusammen mit meinem Mitarbeiter B. W. Malyschew diese Methode für die Herstellung von kolloiden Lösungen von S, Se, P und Te benutzt.

Im Jahre 1908 hat der schwedische Gelehrte Theodor Svedberg ein schwedisches und im Jahre 1909 ein deutsches Patent für eine Modifikation der oben beschriebenen Methode erhalten[3]). Soviel ich mich erinnere, besteht der Unterschied darin, daß nach dem Svedbergschen Patente das eingeführte Lösungsmittel nach

---

[1]) Vgl. P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. S. 67—69. (1911.) Verlag Th. Steinkopff.

[2]) P. P. v. Weimarn, Über die reversiblen Kolloide, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **39**, 307 (Sitzungsprotokoll 1. Febr. 1907); Grundzüge, 67—69.

[3]) Schwedisches Patent Nr. 27611 (1908); D. R.-P. Nr. 224489 (1909).

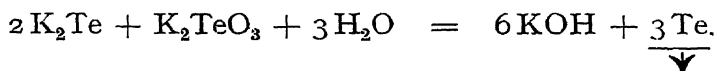
dem Eingießen der Lösung in eine andere Flüssigkeit zu entfernen (z. B. durch Abdampfen) empfohlen wird. Ich halte dieses Entfernen für die in Betracht kommenden Fälle als überflüssig und oft sogar als schädlich für die Stabilität der kolloiden Lösungen, welche nach der beschriebenen Methode hergestellt werden.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß Th. Svedberg und ich ganz selbständig und voneinander unabhängig zu derselben Methode gekommen sind.

§ 31b. Kolloide Lösungen von Schwefel, Selen, Tellur und Phosphor[1]).

Für die Versuche wurden z. B. Lösungen von Schwefel und weißem Phosphor in Äthylalkohol gebraucht; für das Selen wurden Lösungen in Schwefelkohlenstoff, für das Tellur Lösungen in heißer, konzentrierter, wässeriger Lösung von Ätzkali angewandt.

Bei dem Eingießen der letzten Lösung in ein großes Volumen kalten Wassers vollzieht sich eine Reaktion, die folgendermaßen schematisch[2]) dargestellt werden kann:

$$2\,K_2Te + K_2TeO_3 + 3\,H_2O \quad = \quad 6\,KOH + \underline{3\,Te}\downarrow$$

Für die Herstellung der kolloiden Lösungen aller dieser vier Metalloide darf, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, die endgültige Konzentration (nach dem Eingießen der Lösungen) eine solche von einigen zehntausendsteln Gramm (als Grenzfall von einigen Tausendstel) in 100 ccm des erhaltenen, gemischten Dispersionsmediums nicht überschreiten. Bei Konzentrationen von einigen hundertstel Prozent werden schon Systeme, welche den Suspensionen nahekommen, erhalten, aus denen sich bald ein Niederschlag abscheidet.

Die nach der zu untersuchenden Methode hergestellten kolloiden Lösungen sind auch andererseits von Interesse.

Bei gewissen Herstellungsbedingungen werden sich die Teilchen, welche in diesen kolloiden Lösungen suspendiert sind, im Laufe der Zeit nicht vergrößern, sondern sie werden im Gegenteil kleiner. Das kann sich entweder auf fast alle suspendierten Teilchen be-

---

[1]) In den Tellurlösungen in starken wässerigen KOH-Lösungen ist auch die Gegenwart von Polytelluriden zu vermuten.

[2]) P. P. v. Weimarn und B. W. Malyschew, l. c.

ziehen oder nur auf einen Teil derselben[1]), d. h. einzelne Teilchen können sich vergrößern, während andere Teilchen kleiner werden. Diese Erscheinung wird von zwei Ursachen hervorgerufen.

Um die erste dieser Ursachen zu erklären, soll ein anschauliches, mit Zahlen illustriertes Beispiel angeführt werden.

5 ccm einer Lösung des Stoffes A in dem Lösungsmittel B werden in ein großes Volumen des Dispersionsmittels C z. B. in 9995 ccm gegossen.

Nehmen wir an, daß 5 ccm der oben angegebenen Lösung 0,002 g des Stoffes A enthalten; dabei ist die Löslichkeit des Stoffes A bei Körnern, die den durchschnittlich kolloiden Dimensionen nahekommen, in 100 ccm des Gemisches (bestehend aus 95 ccm der Flüssigkeit C + 5 ccm der Flüssigkeit B) gleich 0,0003 g und die Löslichkeit in 100 ccm des Gemisches 9995 ccm der Flüssigkeit C + 5 ccm der Flüssigkeit B gleich 0,00002 g.

Wenn die Lösung eingegossen wird und sich mit den oberen Schichten der Flüssigkeit C, z. B. mit 95 ccm vermischt hat, so scheidet sich der Stoff A in einer Quantität aus, welche annähernd[2]) $0{,}002 - 0{,}0003 = 0{,}0017$ g beträgt; bei weiterem Zusammenmischen mit dem übrigen Teil der Flüssigkeit C müssen aus diesem Quantum des ausgeschiedenen Stoffes $0{,}00002 \times 100 = 0{,}002$ g wieder in Lösung gehen, d. h. der gesamte ausgeschiedene Stoff muß sich wieder im Überschusse des Dispersionsmittels C + 5 ccm der Flüssigkeit B auflösen bei einem Gesamtvolumen von ca. 10 Liter.

Da es unmöglich ist, die eingegossene Flüssigkeit mit dem ganzen Volumen des Dispersionsmittels auf einmal zu mischen, so wird die oben beschriebene Erscheinung der Auflösung der Teilchen bei der Darstellungsmethode der kolloiden Lösungen, mit der wir uns

---

[1]) P. P. v. Weimarn und B. W. Malyschew, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **42**, 484 (1910); Kolloid-Ztschr. **8**, 216 (1911).

[2]) Diese Quantität kann nur annähernd angegeben werden; denn die Löslichkeit ist eine Funktion der Korngröße; es wurde hier die Löslichkeit gleich 0,0003 g für Körner, die sich den durchschnittlich kolloiden Größen nähern, angenommen; doch werden bei Beginn des Niederschlagens Körner von kleineren Dimensionen ausgeschieden, welche also eine größere Löslichkeit haben. Das angeführte Beispiel ist durch willkürliche Zahlen illustriert worden; denn es handelt sich nur um eine anschauliche Klarlegung der Ursachen, weshalb die Niederschlagsteilchen, welche sich bei dem Vermischen mit den oberen Schichten des Dispersionsmittels gebildet haben, sich wieder zu lösen anfangen, sobald ein vollkommenes Vermischen mit dem ganzen Volumen des Dispersionsmittels erreicht wird.

jetzt befassen, auch in Wirklichkeit stattfinden. Ferner ist es klar, daß die Geschwindigkeit des Umrührens während des Eingießens und ähnliche Faktoren die Versuchsresultate beeinflussen werden.

Die zweite Ursache der Auflösung der suspendierten Teilchen in den kolloiden Lösungen von Schwefel, Selen, Tellur und Phosphor ist das Oxydieren dieser Stoffe auf Kosten des in dem Dispersionsmittel sich befindenden Sauerstoffs der Luft usw. zu löslichen Sauerstoffverbindungen.

So geschieht denn bei dieser Methode nach der Entstehung der kolloiden Lösungen je nach den Umständen entweder ein progressiver Aggregationsprozeß oder im Gegenteil ein progressiver Dispergationsprozeß; jedoch lagern sich diese Prozesse — die Aggregation und die Dispergation — oft übereinander.

Als Lösungsmittel habe ich für Schwefel und Phosphor Äthylalkohol, für das kristallinische, rote Selen Schwefelkohlenstoff, und für das Tellur, wie oben bereits gesagt, eine konzentrierte, wässerige Lösung von Ätzkali gebraucht. Für das Selen wurden bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs gesättigte, für Schwefel und Phosphor bei Zimmertemperatur gesättigte und auch schwächere Lösungen verwendet; für die Herstellung von Suspensionen und Niederschlägen wurden auch bei Siedetemperatur des Alkohols gesättigte Lösungen von Schwefel und Phosphor angewandt. Für das Tellur wurden Lösungen in einer bei Zimmertemperatur gesättigten Ätzkalilösung benutzt; das Lösen wurde bei der Siedetemperatur von KOH ausgeführt, und die heiße Lösung wurde zur Herstellung einer kolloiden Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei die stärkste Lösung 2 % Te enthielt. Man muß überhaupt, worauf oben hingewiesen, für die Darstellung kolloider Lösungen verdünnte Lösungen anwenden.

Als Dispersionsmittel wurden für Schwefel, Phosphor und Tellur kaltes Wasser, für Selen kalter Äther angewandt. 5—25 ccm der obengenannten Lösungen wurden rasch in einem Guß und unter energischem Umrühren in 1000 ccm der entsprechenden, kalten Dispersionsmedien gegossen.

Die Konzentrationen der auf die beschriebene Weise hergestellten kolloiden Lösungen veränderten sich in den Grenzen von einigen zehntausendstel bis einigen hundertstel Prozent. Bei letzteren Konzentrationen entstehen, wie bereits gesagt, Systeme, die den Suspensionen nahekommen: sie sind sehr trübe und scheiden bald Niederschläge aus.

Die kolloiden Lösungen von Selen haben eine prächtige Färbung (hellrot [rosa] oder orange-rot); man kann sie in flüssiger Luft gefrieren lassen, und nach dem Auftauen bekommt man dieselben kolloiden Lösungen wieder.

Die Tellurlösung ist hellgrau mit bräunlicher Nuance.

Die kolloiden Lösungen von Phosphor und Schwefel haben eine bläuliche Opaleszenz; in durchfallendem Lichte erscheinen sie in dicken Schichten hellgelb gefärbt.

Die Lebensdauer aller dieser kolloiden Lösungen schwankt in den Grenzen von einigen Tagen bis 2—3 Wochen; sie hängt von der Konzentration, von der Temperatur beim Eingießen usw. ab.

Es ist interessant zu bemerken, daß in der ersten Zeit ihrer Existenz der größte Teil der Teilchen (bei schwachen, kolloiden Lösungen dieser Stoffe) außerhalb der Grenzen der ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegt.

Der schwedische Gelehrte Nils Pihlblad[1]), welcher meine oben beschriebenen Versuche mit Schwefel wiederholt und dieselben Resultate erhalten hat, hat auch die Durchmesser der Teilchen dieser kolloiden Schwefellösungen sorgfältig gemessen, wobei es sich erwies, daß in den ersten Momenten ihrer Existenz die meisten Teilchen unter dem Ultramikroskop unsichtbar waren, mit anderen Worten, sie ergaben einen undifferenzierbaren, amikroskopischen Lichtkegel.

Die folgende Tabelle ist dieser Arbeit von N. Pihlblad entnommen. N. Pihlblad hat die kolloide Lösung von Schwefel durch Eingießen von 5 ccm einer 0,025proz. Lösung von Schwefel in Äthylalkohol in 354 ccm Wasser hergestellt.

Konzentration 0,005 g Schwefel pro Liter.

Zeitverlauf nach der Herstellung in Stunden	Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$
½	Amikroskopischer Lichtkegel + sichtbare Teilchen
5	150
26	220

[1]) Nils Pihlblad, Inaugural-Dissertation: „Lichtabsorption und Teilchengröße in dispersen Systemen" 45 (Upsala 1918).

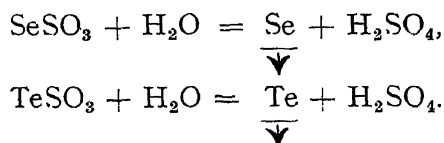
Jetzt werde ich Ihnen kolloide Lösungen von S, P, Se und Te demonstrieren.

Sie sehen, daß die Darstellungsmethode dieser Lösungen wirklich sehr einfach ist, und daß die kolloide Lösung von Selen wirklich eine prachtvolle Farbe hat.

Kolloide Lösungen von Schwefel, Selen und Tellur wurden von mir auch nach verschiedenen Varianten der oben beschriebenen Methode hergestellt, z. B. durch Zersetzen der wässerigen Lösungen von Polysulfiden, Polyseleniden und Polytelluriden[1]) durch große Mengen Wasser (eine durch Verdünnen einer Tellurlösung in konzentrierter wässeriger KOH-Lösung mit Wasser hergestellte kolloide Tellurlösung habe ich Ihnen soeben demonstriert); auch kann man leicht prächtige kolloide Se-, Te- und S-Lösungen herstellen, indem man in kaltes Wasser Lösungen von S, Se und Te in heißer, konzentrierter H_2SO_4 gießt (die Lösungen in H_2SO_4 sind für S strohgelb, für Se grün und für Te rubinrot).

Die dabei für die Fälle des Se und des Te stattfindenden Reaktionen können schematisch wie folgt wiedergegeben werden:

$$SeSO_3 + H_2O = \underset{\downarrow}{\underline{Se}} + H_2SO_4,$$

$$TeSO_3 + H_2O = \underset{\downarrow}{\underline{Te}} + H_2SO_4.$$

Kolloide Schwefellösungen erhält man natürlich mit großer Leichtigkeit, wie dies meine alten Versuche gezeigt hatten, auch, indem man Schwefellösungen in Glyzerin[2]), Erythrit, Azeton u. dgl. Lösungsmitteln für Schwefel, die sich mit Wasser mischen, in Wasser gießt.

Ebenso wird man kaum irgendwelche Schwierigkeiten finden, um kolloide Selenlösungen in Äthylalkohol (auch in anderen, das Selen verschwindend wenig lösenden, organischen Lösungsmitteln) herzustellen, indem man schwache Selenlösungen in Anilin[3]),

---

[1]) Die Lösungen von S, Se und Te in wässerigen Lösungen von Alkalien haben bei Zimmertemperatur folgende Farben: S: rötlich-gelb, Se: rot und Te: himbeerrot.

[2]) Siehe: P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **45**, 1689 (1913). Die durch Eingießen von fast siedenden, aber sehr schwachen Schwefellösungen in Glyzerin in kaltes Wasser erhaltenen kolloiden Schwefellösungen zeichnen sich durch eine größere Beständigkeit aus und sind von ganz besonderem Interesse.

[3]) Ausführlicher über diese kolloiden Selenlösungen siehe P. P. v. Weimarn und S. Morishima, Koll.-Ztschr.

Äthylbenzoat, geschmolzenem Naphthalin u. dgl. in Alkohol gießt (wenn man den Alkohol sehr kalt nimmt, beispielsweise —60° C, so erhält man besonders hochdisperse Lösungen).

Nun, meine Herren, möchte ich Sie auf zwei Tatsachen aufmerksam machen, die sich auf die kolloiden Lösungen von P, S, Se und Te beziehen, deren Herstellungsweise ich Ihnen bereits mitgeteilt habe, und von denen ich Ihnen einzelne Lösungen soeben demonstrierte.

Die erste Tatsache ist, daß aus den kolloiden Lösungen und Niederschlägen des S, Se, Te und P im Laufe der Zeit deutliche Mikrokristalle entstehen[1]). Bei kleinen Quantitäten von Alkohol (für S und P), von Schwefelkohlenstoff (für Se) und von KOH (für Te) im Dispersionsmittel (Wasser für S, P, Te und Äther für Se) dauert dieser Prozeß monatelang, z. B. ca. ½ Jahr; dagegen braucht derselbe Prozeß bei größeren Mengen Alkohol, Schwefelkohlenstoff und KOH im Dispersionsmittel bloß Wochen, Tage und Stunden für seine Vollendung; in den letzteren Fällen ist es leicht zu beobachten, wie die ultramikroskopischen Teilchen zu mikroskopischen Dimensionen anwachsen und schließlich deutliche Mikrokristalle bilden[2]).

Die zweite Tatsache ist die relativ geringe Stabilität der Mehrzahl der hier besprochenen, kolloiden Lösungen, wobei zu berücksichtigen ist, daß diese kolloiden Lösungen eine Lebensdauer von einigen Tagen und Wochen nur bei sehr kleinen Konzentrationen haben.

Wir wollen nun die Konzentrationen der kolloiden Lösungen von Schwefel in Grammolekülen ausrechnen. Ich habe kolloide Lösungen von Schwefel z. B. durch Eingießen von 5 ccm einer 0,04proz. Schwefellösung in 1000 ccm kaltes Wasser hergestellt. Nils Pihlblad hat seine Lösungen durch Eingießen von 5 ccm einer 0,025proz. Alkohollösung von Schwefel in 245 ccm Wasser hergestellt. Wenn man das molekulare Gewicht des Schwefels in

---

[1]) Die kolloiden Lösungen sämtlicher obengenannter Grundstoffe (insbesondere die des P und des Te) scheiden, wenn sie sehr schwache Konzentrationen haben, und wenn sie unter Zutritt von Luftsauerstoff aufbewahrt werden, keinen grobkörnigen Niederschlag aus, sondern gehen in wahre Lösungen der entsprechenden Oxyverbindungen von P, Te, Se und S über.

[2]) Die kolloiden Lösungen der oben angeführten Stoffe, welche nach allen anderen Methoden (z. B. durch Eingießen von Se- und Te-Lösungen in H_2SO_4 in Wasser) hergestellt wurden, ergeben gleichfalls deutliche Mikrokristalle im Laufe der Zeit.

Alkohol durch S_8 bezeichnet, so wird die grammolekulare Konzentration in den Versuchen von N. Pihlblad $^1/_{50000}$ Grammol betragen; in meinen Versuchen wird die Konzentration etwas unter $^1/_{100000}$ Grammol sein.

§ 31c. Methode der schnellen Abkühlung der Lösungen.

Wie früher schon erwähnt, wurde mehrfach in den Arbeiten der Jahre 1906—1907 die Tatsache hervorgehoben, daß die Herstellung sowohl kolloider Niederschläge wie auch kolloider Lösungen von geeigneten physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagens abhängig ist, aber nicht von den für das Niederschlagen des Stoffes angewandten Mitteln. Daraus folgt, daß man für die Herstellung eines Stoffes in kolloidem Zustande natürlich mit Erfolg auch das Abkühlen[1]) der Lösungen dieses Stoffes anwenden kann.

Speziell für die Herstellung kolloider Lösungen (kolloides Eis) wurde diese Methode gegen Ende 1909 von Wo. Ostwald und von mir[2]) ganz unabhängig voneinander angewandt. Diese Methode wurde von mir und auch zusammen mit meinem Assistenten J. B. Kahan für eine ganze Reihe von Stoffen[3]), unter anderem auch für die Herstellung von kolloiden Lösungen von Selen, Schwefel[4]) und Phosphor verwendet.

Die Versuche über die Herstellung von Schwefel, Phosphor und Selen in kolloidem Zustande nach der Abkühlungsmethode sollen gleich besprochen werden.

Diese Methode ist noch deswegen von Interesse, weil dabei die kolloiden Lösungen infolge des Aggregationsprozesses wie auch des Dispergationsprozesses entstehen; ferner können nach dieser Methode auch kolloide Lösungen in festen Medien (oder nach

---

[1]) Siehe z. B. P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. (Sitzungsprotokoll 15. (2.) März 1906), **38**, 469 (1906), wo die Abkühlungsmethode für die Herstellung „fester Gallerten“ angewandt wurde d. h. großzelligen Gallerten, bei denen die Lösungen sowohl im Inneren der Zellen wie auch außerhalb derselben durch rasches Abkühlen in einen glasartigen Zustand gebracht wurden. P. P. v. Weimarn, Grundzüge, 69—73.

[2]) P. P. v. Weimarn und Wo. Ostwald, Über kolloides Eis, Kolloid.-Ztschr. **6**, 181 (1910).

[3]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **42**, 476 (1910). P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan, ibidem **42**, 480 (1910).

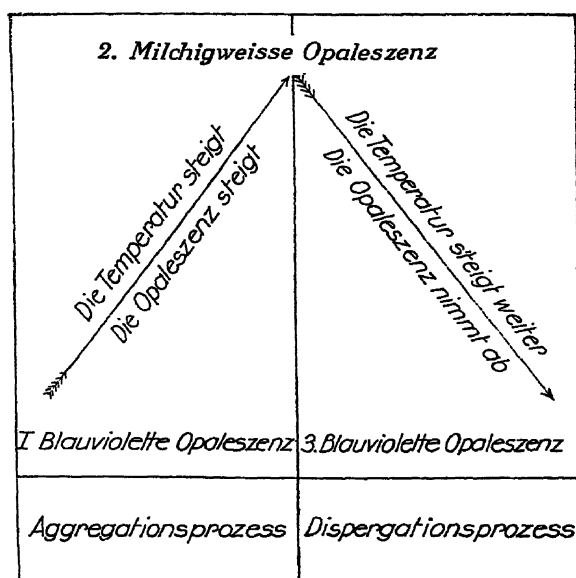
[4]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **45**, 1689 (1913) (Die Herstellung von flüssigen und festen kolloiden Lösungen von Schwefel und Selen in Glyzerin und Erythrit und in deren Mischungen mit Wasser).

Wo. Ostwalds Terminologie in einem festen Dispersionsmittel) hergestellt werden.

§ 31d. Herstellung von flüssigen und festen kolloiden Lösungen von Schwefel, Phosphor und Selen nach der Methode der schnellen Abkühlung der Lösungen.

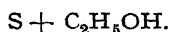
Es soll mit einer allgemeinen Darstellung des Aggregations- und des Dispergationsprozesses beim Abkühlen wahrer Lösungen irgendeines Stoffes A und dem Erwärmen der abgekühlten Systeme begonnen werden.

Bei schnellem Abkühlen der Lösung scheidet sich der Stoff A in sehr vielen Punkten der Lösung aus, wobei äußerst feine, ultra-

mikroskopische Teilchen (Aggregationsprozeß) entstehen, und die Flüssigkeit eine bläulichviolette Opaleszenz erhält.

Wenn man nun die Systeme erwärmt (die Löslichkeit des Stoffes wird dadurch erhöht), so geht infolge des Prozesses des Auffressens der kleinen Teilchen durch die größeren die bläulichweiße Opaleszenz in eine milchigweiße über (es werden sich also größere Teilchen in Suspension befinden). Bei weiterem Erwärmen (die Löslichkeit des Stoffes A hat sich noch erhöht) fängt der Dispergationsprozeß (der Prozeß der Auflösung der Teilchen) an; die Opales-

zenz wird immer feiner (die Teilchen werden kleiner), und ehe sich die Auflösung vollzogen hat, erhält die Opaleszenz wieder eine bläulichviolette Nuance (feinste ultramikroskopische Teilchen). Der Anschaulichkeit wegen sind alle diese Erscheinungen in Form eines Schemas zusammengestellt.

Die Resultate der Versuche mit Lösungen von Schwefel in Alkohol, welche unter Mitarbeit von J. B. Kahan ausgeführt wurden, habe ich in zwei Tabellen zusammengestellt.

Resultate der Versuche mit dispersen Systemen.

$S + C_2H_5OH$.

Nach P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan.

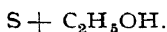
Kältemischung: Festes CO_2 + Äthyläther (Temperatur ca. —80° C).

Konzentration der Lösungen von Schwefel in 99,4 proz. C_2H_5OH	Erscheinungen, welche während der Abkühlung (bis —80° C) und der Erwärmung (bis 20° C) der alkoholischen Lösungen des Schwefels stattfinden.	Allgemeine Bemerkungen
S. Nr. 1 0,0380%	Beim Abkühlen (im Laufe von 5 Minuten) milchigweiße, durchscheinende Flüssigkeit. Beim Erwärmen (durch Eintauchen des Probierglases in Alkohol von Zimmertemperatur) schnelles Verschwinden der Opaleszenz.	Beim Eintauchen des Probierglases mit den bis —80° C abgekühlten Lösungen von Schwefel in ein Glas mit Alkohol bei Zimmertemperatur (ca. 30° C) muß man, um ein gleichmäßiges Anwärmen des Inhalts des Probierglases zu erreichen, das Probierglas öfters schütteln (ohne dasselbe aus dem Alkohol herauszunehmen); nur unter diesen Bedingungen tritt das Verschwinden der Opaleszenz gleichmäßig in der ganzen Masse der Lösung auf.
S. Nr. 2. 0,0342%	Abkühlung 5 Minuten. Fast dasselbe wie S. Nr. 1	
S. Nr. 3. 0,0304%	Abkühlung 5 Minuten. Opaleszierende Flüssigkeit, jedoch durchsichtiger als S. Nr. 2, schnell beim Erwärmen verschwindende Opaleszenz.	
S. Nr. 4. 0,0266%	Abkühlung 5 Minuten. Opaleszierende Flüssigkeit, jedoch durchsichtiger als S. Nr. 3; beim Erwärmen dasselbe wie S. Nr. 3.	
S. Nr. 5. 0,0228%	Abkühlung 5 Minuten. Kaum merklich opaleszierende Flüssigkeit. Beim Erwärmen verschwindet die Opaleszenz.	

S. Nr. 6. 0,0190%	Wenn die Flüssigkeit während des Abkühlens nicht geschüttelt und nicht aus dem Kühlgemische (um dieselbe zu schütteln) herausgenommen wurde, erscheint die Flüssigkeit für ein unbewaffnetes Auge vollkommen durchsichtig. Für S. Nr. 8 z. B. kann man ohne Schutteln keine Opaleszenz beobachten, auch nicht bei vierstündigem Verbleiben im Kältebad bei —80° C.	Beim Schütteln (wobei das Probierglas mit den Lösungen für kurze Zeit aus dem Kühlgemisch herausgenommen wurde) kann man zuerst die Entstehung einer feinen Trübung und nachher die ziemlich großer Teilchen hervorrufen. Bei der Bildung von verhältnismäßig großen Teilchen, z. B. bei dem S. Nr. 8, erhält die etwas trübe Lösung im von oben einfallenden Lichte eine rosige Färbung (bei elektrischer Beleuchtung).
S. Nr. 7. 0,0152%		
S. Nr. 8. 0,0114%		
S. Nr. 9. 0,0076%		

Alle Versuche wurden in zugeschmolzenen Probiergläsern aus dem feinsten Glase ausgeführt. Durchmesser ca. 10 mm.

Resultate der Versuche mit dispersen Systemen.

S + C_2H_5OH.

Nach P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan.

Kältemischung: Flüssige Luft (Temperatur ca. —190° C).		
Konzentration der Schwefellösung in 99,4% Alkohol	1. Erscheinungen, welche beim Abkühlen bis —190° C und Erwärmen bis + 20° C der alkoholischen Schwefellösungen stattfinden. Alle Versuche wurden in zugeschmolzenen Probiergläsern von ca. 10 mm Durchmesser ausgeführt	2. Dasselbe wie 1, aber die Versuche wurden in zugeschmolzenen Probiergläsern von ca. 2,5—3 mm Durchmesser ausgeführt
S. Nr. 1. 0,0380%	Abkühlung 3—5 Minuten. Feste, kolloide Lösung mit einer starken, milchigweißen Opaleszenz; im durchfallenden Lichte rötlich-hellbraun. Beim Erwärmen durch Eintauchen in Alkohol von 20° C schnelles Verschwinden der Opaleszenz.	Abkühlung 3—5 Minuten. Durchsichtige, feste, kolloide Lösung; mit bläulicher (bläulichvioletter) Opaleszenz; beim Erwärmen wird die Opaleszenz zuerst etwas stärker (weißer), dann verschwindet sie schnell (s. Schema).

S. Nr. 2 0,0342%	Abkühlung 3—5 Minuten. Fast dasselbe wie Nr. 1, aber die Opaleszenz etwas feiner; durchscheinender als S. Nr. 1; im durchfallenden Lichte rötlich-hellbraun.	Abkühlung 3—5 Minuten. Fast dasselbe wie in dem vorhergehenden Versuche.
S. Nr. 3. 0,0304%	Abkühlung 3—5 Minuten. Stark weiß opaleszierende, feste, kolloide Lösung; in durchfallendem Lichte hellbraun. Durchsichtiger und weniger opaleszierend als S. Nr. 1 und S. Nr. 2.	Abkühlung 3—5 Minuten. Durchsichtige, feste, kolloide Lösung mit blauvioletter Opaleszenz, welche schwächer ist als bei S. Nr. 2 und S. Nr. 1. Beim Erwärmen (s. Schema) fast dasselbe wie S. Nr. 2 und S. Nr. 1.
S. Nr. 4. 0,0266%	Abkühlung 3 Minuten. Fast dasselbe wie S. Nr. 3.	Abkühlung 3 Minuten. Durchsichtige, feste, kolloide Lösung mit kaum merklicher, blauvioletter Opaleszenz. Beim Erwärmen wird die Opaleszenz zuerst stärker, dann wieder schwächer bis zum Verschwinden (s. Schema).
S. Nr. 5. 0,0228%	Abkühlung 3 Minuten. Fast dasselbe wie S. Nr. 4.	Abkühlung 3 Minuten. Dasselbe wie S. Nr. 4, nur ist die Opaleszenz noch schwerer zu bemerken.
S. Nr. 6. 0,0190%	Abkühlung 3 Minuten. Gut durchscheinende, rötlichhellbraun gefärbte, feste, kolloide Lösung; in der Mitte ist die Opaleszenz milchigweiß, an den Seiten blauviolett. Beim Erwärmen fast dasselbe wie bei S. Nr. 3 und anderen Versuchen.	Abkühlung 3 Minuten. Vollständig wasserklare, feste, kolloide Lösung. Beim Erwärmen entsteht eine blauviolette Opaleszenz, welche schnell bei weiterem Erwärmen verschwindet.
S. Nr. 7. 0,0152%	Abkühlung 3 Minuten. Opaleszenz etwas feiner und die Lösung besser durchscheinend als Nr. 6.	Abkühlung 3 Minuten. Fast dasselbe wie S. Nr. 6; wasserklare, kolloide, feste Lösung. Beim Erwärmen ist die Opaleszenz feiner als bei S. Nr. 6.
S. Nr. 8. 0,0114%	Abkühlung 3 Minuten. Ganz klare, feste, kolloide Lösung mit blauer (blauvioletter) Opaleszenz, welche beim Erwärmen schnell verschwindet.	Abkühlung 3 Minuten. Wasserklare, feste, kolloide Lösung; beim Erwärmen sehr feine, schnell verschwindende, blauviolette Opaleszenz.

S. Nr. 9. 0,0076%	Abkühlung 3 Minuten. Ganz klare, feste, kolloide Lösung; beim Erwärmen violettblaue Opaleszenz (s. Schema), welche zuerst stärker wird, dann wieder abnimmt und schließlich verschwindet.	Abkühlung 30 Sekunden[1]). Wasserklare, feste, kolloide Lösung, welche beim Erwärmen ohne Entstehung merklicher Opaleszenz in eine wasserklare Flüssigkeit übergeht.

Bemerkungen:

1. Über die Erwärmungsbedingungen s. vorhergehende Tabelle.
2. Bei relativ langsamer Erwärmung kann man aus den opaleszierenden (im durchfallenden Lichte hellbraunen), festen, kolloiden Lösungen Suspensionen mit ziemlich großen Schwefelteilchen erhalten, welche in von oben einfallendem Licht prächtig rosa gefärbt sind (bei elektrischer Beleuchtung) und an die Rosafärbung des Himmels während der Morgendämmerung erinnern.
3. Beim Erstarren der alkoholischen Schwefellösungen in flüssiger Luft findet eine starke Kontraktion statt, welche die Bildung von trichterförmigen Vertiefungen der freien Oberfläche der Flüssigkeit hervorruft; nach längerem Verbleiben bei der Temperatur der flüssigen Luft bersten die festen, kolloiden Schwefellösungen, d. h. es entstehen in der ganzen Masse dieser Lösungen zahlreiche Risse.

Wie man leicht aus den Tabellen sieht, entsprechen die Resultate genau dem Schema, welches die Veränderungen der Opaleszenz der Lösungen bei deren Abkühlung bzw. Erwärmung zeigt; durch diese Versuche ist auch ein Beispiel für kolloide Lösungen in einem festen Dispersionsmittel gegeben worden.

Was die flüssigen und festen, kolloiden Phosphorlösungen anbelangt, so sind diese in bezug auf den Mechanismus ihrer Entstehung und ihre Opaleszenzfarben kaum von den entsprechenden Schwefellösungen zu unterscheiden. Eine dem bei Zimmertemperatur gesättigten Zustande (ca. 0,25 %) nahekommende Lösung von weißem Phosphor in Äthylalkohol erstarrt bei Abkühlung in flüssiger Luft zu trübem Glas. Durchscheinende, feste, kolloide Lösungen werden bei den Konzentrationen von 0,05—0,004 % erhalten. Ganz klare, feste, kolloide Lösungen von Phosphor werden z. B. bei der ca. 0,025 proz. Lösung erhalten. Die Erscheinungen der

[1]) Bei der Abkühlung wird schon nach 30 Sekunden festes Glas erhalten; bei weiterem Verbleiben in der flüssigen Luft birst diese feste, glasartige, kolloide Lösung, wobei öfters auch das Probierglas platzt.

Entstehung und des Verschwindens der Opaleszenz sind den entsprechenden Erscheinungen für Schwefel ganz ähnlich. Der Schwefel verhält sich beim Abkühlen seiner Lösungen in Glyzerin mittels flüssiger Luft in genau derselben Weise wie bei den Lösungen in Äthylalkohol, deshalb genügt dieser Hinweis.

Beim Abkühlen von Selenlösungen in Glyzerin werden flüssige, (Abkühlung bis zu 0°, —15° C) wie auch feste (Abkühlung in flüssiger Luft oder in einem Gemisch von festem CO_2 mit Äthyläther) kolloide Lösungen erhalten. Diese Lösungen sind verschiedenartig gefärbt. Systeme, die den Suspensionen nahestehen, sind im durchfallenden Lichte grünlichblau oder blau gefärbt; kolloide Lösungen von Selen erscheinen im durchfallenden Lichte hellrot, orange oder gelb gefärbt. Die Opaleszenz der groben Systeme (welche den Suspensionen nahekommen) ist ziegelrötlich; bei den kolloiden Lösungen von Selen hat die Opaleszenz verschiedene matte Rosanuancen oder mattgrüne Färbung.

Im zweiten Vortrage werde ich mich etwas ausführlicher bei den Färbungen der kolloiden Lösungen von farblosen sowie von farbigen Stoffen aufhalten.

§ 31e. Über den Einfluß der Zähigkeit des Mediums auf die Stabilität der kolloiden Lösungen.

Bei der Untersuchung der kolloiden Lösungen, welche nach der Methode der schnellen Abkühlung hergestellt waren, tritt ein Einfluß auf die Stabilität der kolloiden Lösungen und der feinkörnigen Niederschläge besonders scharf hervor, von welchem bis jetzt noch nicht die Rede war. Dieser Faktor ist die Zähigkeit des Mediums, in welchem die Ausscheidung des Stoffes geschieht.

Wenn kolloide Lösungen von schwachen Konzentrationen in Flüssigkeiten, die ein mobiles Medium bieten (z. B. Alkohol bei Zimmertemperatur), eine Beständigkeit besitzen, welche durch Tage oder Wochen ausgedrückt wird, so behalten diese kolloiden Lösungen nicht nur bei denselben, sondern auch bei größeren Konzentrationen in Medien von hoher Zähigkeit, z. B. in den Alkoholen, welche bei niedrigen Temperaturen zu Glas erstarren, ihre Dispersität, wenn sie sehr hoch ist, sogar sehr lange Zeit. Die Ursachen dieser Erscheinung sind so elementar, daß es kaum der Mühe wert ist, sich dabei aufzuhalten. Es ist ja ohne weiteres klar, daß sich die Teilchen in einem Medium, welches die Zähigkeit von festem Glase hat, nur mit äußerst kleinen Geschwindig-

keiten fortschreitend bewegen können, auch wenn sie einen sehr hohen, sogar molekularen Dispersitätsgrad haben.

Es muß aber zugleich hervorgehoben werden (es wird dies aus den Versuchen hervorgehen, die im zweiten Vortrag beschrieben werden), daß nur die sehr hohen Werte der Zähigkeit auf die Erhöhung der Stabilität kolloider Lösungen wirken.

Einzelne Fälle der Gewinnung relativ beständiger, kolloider Lösungen verschiedener Stoffe in Dispersionsmedien von zähen Salzlösungen und anderen Stoffen, welche in der kolloidchemischen Literatur beschrieben worden sind, werden oft durch die ausschließliche Einwirkung der Zähigkeit des Mediums auf die Beständigkeit der kolloiden Lösungen erklärt.

Doch ist dies nicht immer der Fall. Die Anwesenheit großer Mengen eines fremden Stoffes[1]) ruft, abgesehen von dem Einflusse, den sie auf die Löslichkeit der entstehenden Niederschlagsteilchen ausüben, eine „Verunreinigung“ (Adsorption) dieser Teilchen hervor. Dabei wissen Sie genau, in welcher Weise die Veränderung der Löslichkeit und die Verunreinigung der Teilchen auf Entstehung hoher Dispersitätsgrade wirken.

§ 31 f. Kolloide Gold- und Silberlösungen.

Die kolloiden Gold- und Silberlösungen sind gut bekannt.

Das kolloide Silber, welches von dem amerikanischen Gelehrten Carey Lea erhalten wurde, und das kolloide Gold, welches mit großer Ausführlichkeit von dem deutschen Kolloidologen Richard Zsigmondy (Formolmethode) untersucht worden ist, sind klassische Beispiele kolloider Lösungen dieser Metalle.

Von den zahlreichen, von mir persönlich studierten Fällen der Entstehung einer kolloiden Goldphase habe ich einige Fälle, die ich für besonders interessant halte, ausgesucht, um sie Ihnen, meine Herren, mitzuteilen.

Vor allen Dingen muß ich Sie mit einer von mir entdeckten[2]) äußerst einfachen Modifikation der Formolmethode bekannt machen, welche die unfehlbare Herstellung von prächtigen rubin-

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. russ. chem. Ges. **38**, 650 (1906), **41**, 322, 728 (1909) usw.; Koll.-Zeitschr. **2**, 206 (1908), **4**, 252—256 (1909), **6**, 32 u. folg., 179 (1910). „Grundzüge“, 15—20, 97—98 (1911). Dresden, Verlag Theodor Steinkopff.

[2]) Darüber ausführlicher siehe: P. P. v. Weimarn, Studien über dispersoide Synthese des Goldes. Koll.-Zeitschr. (1923).

roten, kolloiden Goldlösungen ermöglicht, unter Verwendung von gewöhnlichem[1]) destillierten Wasser und von gewöhnlichen, käuflichen Reagentien[2]).

Für meine Versuche verwendete ich folgende Reagentien: 1. Gewöhnliches destilliertes Wasser für allgemeinen Laboratoriumsgebrauch. Als ich bei der Ausführung der kolloiden Synthese des Goldes mit diesem Wasser genau nach den Vorschriften R. Zsigmondys verfuhr, ist es mir nur selten gelungen, himbeerrote oder kirschrote Lösungen zu erhalten; für gewöhnlich erhielt ich violette, ja sogar dunkelblaue, sehr stark gelb opaleszierende Lösungen. 2. Formaldehydlösung — das Fabrikat einer japanischen chemischen Fabrik; nach den Angaben dieser Fabrik hatten frische Lösungen bei 15° C das spezifische Gewicht 1,079—1,081 und einen Gehalt an CH_2O von ca. 35 %. 3. Eine ca. 0,2 normale wässerige Lösung von gewöhnlichem, käuflichem KOH (in Stäbchen); 12 g KOH wurden im Liter Wasser aufgelöst. 4. Goldsalz: ein japanisches Präparat „Non-deliquescent chloride of gold"; nach den Fabriksdaten ist der Goldgehalt davon gleich 46,66 %; zieht man in diesem Präparat das hygroskopische Wasser in Betracht, so erhält man annähernd die Zusammensetzung: $AuCl_4 \cdot H \cdot 4H_2O$ (47,85 %). 1 g dieses käuflichen Salzes wurde in 1 l Wasser aufgelöst. Es dürfen nur frisch angefertigte Lösungen verwendet werden.

Bei der Herstellung amikroskopischer[3]) (sogar bei Sonnenlichtbeleuchtung mit Heliostat), roter kolloider Goldlösungen verfuhr ich in folgender Weise:

In ein Becherglas aus gewöhnlichem Laboratoriumglas von 1 l Inhalt wurden 500 ccm gewöhnliches destilliertes Wasser von Zimmertemperatur gegossen.

In einen 100 ccm fassenden Meßzylinder wurden 90 ccm einer 0,2 normalen wässerigen KOH-Lösung (12 g im Liter) gegossen

---

[1]) Meine obenerwähnte Methode ist außerdem insofern von Interesse, als die Stabilität der erhaltenen kolloiden Lösungen Hand in Hand mit der Siededauer dieser kolloiden Lösungen zunimmt. Mit den Ursachen, die diese Erscheinung hervorbringen, kann ich mich erst in meinem zweiten Vortrage befassen.

[2]) Die Herstellung rubinroter Goldlösungen genau nach den Vorschriften R. Zsigmondys für die Formolmethode ist bekanntlich „ziemlich heikel". (Wo. Ostwald, Kleines Praktikum. II. Auflage. VI. 1921. Verlag von Theodor Steinkopff.)

[3]) D. h. mit derart kleinen Teilchen, daß man sie unter dem Ultramikroskop nicht erblicken kann.

Einfluß der Siededauer auf die Stabilitätserhöhung der nach der Formol-Methode erhaltenen kolloiden Goldlösungen.

(Unter Anwendung von Formaldehydlosung in ca. 0,2 normaler KOH-Lösung.)

Bezeichnung	Siede-dauer (Min.)	Flussigkeitsvolumen vor (a) und nach (b) dem Kochen	Farbe der Lösungen, Durchsichtigkeit und Opaleszenz	Farbenänderungen und Verhalten der Lösungen im Laufe der Zeit	Farbe des abgeschiedenen Goldniederschlages	Lebensdauer
d_5	5	(a) 520 ccm. (b) wurde nicht gemessen.	Rot, durchsichtig, keine Opaleszenz. Wahrend des Kochens wird die Farbe lebhafter.	Nach 5 St.[1]): himbeerrot. Nach 6 St.: dunkelblau. Nach 48 St.: vollkommen farblose, wasserklare Flüssigkeit; Niederschlag am Boden.	Dunkelblau.	ca. 48 St.
d_{35}	35	(a) 520 ccm. (b) 275 ccm.	Rot, durchsichtig, keine Opaleszenz. Wahrend des Kochens wird die Farbe lebhafter.	Nach 48 St.: purpurrot u. stark opaleszierend im auffallenden Lichte. Nach 96 St.: Niederschlag am Boden; doch ist die Flüssigkeit noch trüb und purpurrot Nach 120 St.: vollkommen klare Flüssigkeit; Niederschlag a. Bod.	Purpurrot.	ca. 120 St.
d_{45}	45	(a) 520 ccm (b) 210 ccm.	Rot, durchsichtig, keine Opaleszenz.	Nach 336 St.: ein Niederschlag wurde abgeschieden, doch ist die Flussigkeit noch nicht farblos. Nach 504 St.: klare, farblose Flüssigkeit; Niederschlag am Boden	Purpurrot.	ca. 336 St.
d_{60}	60	(a) 520 ccm. (b) 110 ccm.	Rot, durchsichtig, keine Opaleszenz.	Nach 1 Jahr: keine äußerlichen Veränderungen: prächtige rubinrote kolloide Lösung (keine Opaleszenz bei diffusem Licht).	Kein Niederschlag wurde abgeschieden.	Jahrelang.
d_{70}	70	(a) 520 ccm. (b) ca. 65 ccm.	Rot, durchsichtig, keine Opaleszenz.	Nach 1 Jahr: keine äußerlichen Veränderungen: prächtige rubinrote kolloide Lösung (etwas [sehr schwach] opaleszierend).	Kein Niederschlag wurde abgeschieden.	Jahrelang.

[1]) Die Zeit wird überall vom Momente des Zusammengießens der reagierenden Lösungen an gerechnet.

und mit Formaldehydlösung (oben unter 2. angegeben) auf 100 ccm nachgefüllt.

Alsdann wurden in die 500 ccm Wasser (bei Zimmertemperatur) unter Umrühren in einem Guß zuerst 10 ccm der Goldsalzlösung und unmittelbar danach — ebenso in einem Guß — 10 ccm[1]) des obigen Gemisches der Formaldehydlösung mit 0,2 normalen wässerigen KOH-Lösungen zugegeben.

Die Reaktion verläuft momentan, und es entsteht eine rote kolloide Goldlösung, die sich selbst bei Sonnenbeleuchtung als amikroskopisch erweist; das einzige, was man im Ultramikroskop sehen kann, ist ein grünlicher, undifferenzierter Tyndall-Kegel; ab und zu leuchten einige seltene, vergoldete Stäubchen auf.

Die so erhaltene rote amikroskopische kolloide Goldlösung ist wenig beständig: schon nach 24 Stunden erscheinen in der roten Flüssigkeit an einzelnen Stellen blaue Flecke, und nach ca. 48 Stunden ist eine vollständige Koagulation eingetreten, wobei man am Boden einen blau-violetten Niederschlag erhält.

Besonders interessant ist die Ausführung meines oben beschriebenen Versuches bei der Siedetemperatur des Wassers.

In ein Becherglas von dem oben angegebenen Rauminhalt wurden 500 ccm gewöhnliches destilliertes Wasser gegossen und zu starkem Sieden gebracht (um das Bespritzen[2]) der heißen Wandungen des Glases über dem Flüssigkeitsniveau zu vermeiden, darf das Sieden nicht allzu stürmisch sein).

In das stark siedende Wasser wurden alsdann 10 ccm der Goldsalzlösung (von oben angegebener Konzentration) und 10 ccm von dem oben erwähnten Gemische der Formaldehydlösung mit 0,2 normaler wässeriger KOH-Lösung gegossen; das wurde genau in derselben Weise ausgeführt wie bei dem Versuche bei Zimmertemperatur.

Die Reaktion verläuft momentan, und es entsteht eine rote, vollkommen durchsichtige kolloide Lösung ohne jede merkliche Opaleszenz.

Bereitet man eine Serie solcher Lösungen und stellt man sie zum Kochen auf, indem man den kolloiden Lösungen erlaubt, sich beim Kochen auch zu konzentrieren, so kann man eine Serie

---

[1]) Wenn die käufliche Formaldehydlösung lange gestanden hat, so muß man statt 10 ccm 15, ja sogar 20 ccm zufügen.

[2]) Dies ist wichtig, sobald man zum kochenden Wasser Reagenzien zugefügt hat und die erhaltene kolloide Goldlösung weiter kochen läßt.

roter, vollkommen durchsichtiger und nicht merklich opaleszierender (oder sehr wenig opaleszierender) kolloider Goldlösungen herstellen, deren Stabilität trotz der steigenden Konzentration der kolloiden Lösung anwächst, wie dies aus der beiliegenden Tabelle deutlich ersichtlich ist. Über die Ursachen dieser Stabilitätserhöhung beim Kochen der obigen kolloiden Goldlösungen wird in meinem zweiten Vortrage die Rede sein.

Ferner sei bemerkt, daß die bei längerem Sieden erhaltenen roten kolloiden Goldlösungen zwar hochdispers sind, doch enthalten sie schon ultramikroskopisch sichtbare Teilchen, sei es bei Sonnen- oder bei Bogenlampenbeleuchtung.

Jetzt, meine Herren, gehe ich zu anderen Fällen der Entstehung von kolloiden Phasen des Goldes über. Ich denke, daß diese Fälle von einigem Interesse sind.

Nehmen wir[1]) wasserfreies Glyzerin vom Siedepunkt 290° C,, lassen wir sich darin so viel Goldchlorid ($AuCl_3$) auflösen, daß Lösungen von z. B. 1/100, 1/1000, 1/5000, 1/10000 normal entstehen und erwärmen nun diese Lösungen bis zu einer Temperatur, welche etwas niedriger als die Siedetemperatur des Glyzerins ist, so werden wir disperse Systeme von den folgenden Färbungen erhalten: eine 1/100 normale Lösung ergibt eine Flüssigkeit mit ziegelroter Opaleszenz, die im durchfallenden Lichte grünlichblau erscheint; eine 1/1000 normale Lösung ergibt eine Flüssigkeit, welche im durchfallenden Lichte je nach der Schnelligkeit und der Dauer der Erwärmung die verschiedensten Nuancen zwischen himbeerrot und violett haben wird; eine 1/5000 normale Lösung erhält nach dem Erwärmen eine zarte Rosafärbung; bei der 1/10000 normalen Lösung ist diese Rosafärbung nur in dicken Schichten, z. B. beim Betrachten des Probierglases von oben auf einem weißen Papieruntergrund merkbar.

Es ist interessant zu bemerken, daß die Lösungen von Goldchlorid in Glyzerin eine intensivere, gelbe Färbung als die wässerigen Lösungen derselben Konzentrationen haben.

Bei Temperaturen, die der Siedetemperatur des Glyzerins nahekommen, verschwindet zuerst die gelbe Färbung der Lösungen, welche farblos werden, worauf die Aggregation des Goldes zu einer kolloiden Phase eintritt. Der sich dabei abspielende Vorgang ist eine Dissoziation von $AuCl_3$ zu AuCl (farbloser Stoff) und Chlor,

---

[1]) P. P. v. **Weimarn**, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **45**, 2075 (1913).

welche durch das Steigen der Temperatur verursacht wird, und welche bei ca. 200° C schon ziemlich weit fortgeschritten ist. Bei weiterem Erwärmen scheidet sich das Gold aus dem AuCl aus und aggregiert sich in disperse Teilchen, deren Größen von den physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagsprozesses abhängig sind; damit ist die Tatsache erklärt, weshalb man bei der Anwendung verschiedener Konzentrationen, bei verschieden langer Erwärmung und bei mehr oder weniger schnellem Abkühlen der erwärmten Lösungen verschiedenfarbige Systeme erhält.

Beim Abkühlen dieser Systeme in einem Gemisch von festem CO_2 und Äther bzw. in flüssiger Luft erhält man feste kolloide Lösungen von Gold, wobei die beliebigen Dispersitätsgrade — die sehr hohen nicht ausgeschlossen — durch schnelles Abkühlen auf die Dauer fixiert werden können.

Durch die beschriebene Methode[1]) nebst ihren Variationen (wenn man z. B. dem Glyzerin vor der Erwärmung etwas KOH beifügt), wird die Möglichkeit geboten, flüssige, halbflüssige und feste kolloide Goldlösungen von den verschiedensten Färbungen und den verschiedensten Dispersitätsgraden auf dieselbe Weise herzustellen, wie man solche Lösungen von Selen und Schwefel in Glyzerin, von denen bereits gesprochen wurde, erhält.

Insbesondere ist diese Methode wegen der Zähigkeit des Mediums für die Untersuchung der Färbung disperser Systeme im Zusammenhang mit ihrem Dispersitätsgrade geeignet; denn auch die grobdispersen Teilchen können sich in einem zähen Dispersionsmedium längere Zeit in gleichmäßiger Verteilung in Suspension erhalten.

Auch bieten die festen kolloiden Lösungen in einem glasförmigen Dispersionsmedium ein weites Feld für diejenigen physikalisch-chemischen Untersuchungen, welche durch die in den flüssigen kolloiden Lösungen stattfindende Brownsche Bewegung verhindert werden.

Es sei bemerkt, daß die Reduktion der $AuCl_3$-Lösungen in Glyzerin auch bei Zimmertemperatur zwar sehr langsam vor sich geht,

---

[1]) Während der an der Kaiserlichen Universität zu Sendai ausgeführten Demonstration der kolloiden Lösungen ist es gelungen, diese Methode auch für die Gewinnung kolloiden Silbers anzuwenden. Man braucht nur eine schwache $AgNO_3$-Lösung (oder eines anderen Salzes von Silber) in Glyzerin zu erwärmen, um eine kolloide Lösung des Silbers von gewöhnlicher Farbe (z. B. gelb) zu erhalten.

daß man aber schon nach 12 Stunden eine deutliche Rosafärbung beobachten kann.

Diese Beobachtung muß mit der Arbeit von K. Stoeckl und L. Vanino[1]) in Zusammenhang gebracht werden; diesen Forschern ist es bereits im Jahre 1899 gelungen, kolloide Goldlösungen durch Reduktion von wässerigen Goldlösungen mittels Glyzerin unter Anwesenheit von Ätzkali (KOH) herzustellen.

Wie aus der Literatur der Frage wohlbekannt ist, kann man prächtige, rubinrote Goldlösungen bei Anwendung äußerst verschiedenartiger Reduktionsmittel herstellen; für diesen Zweck (ebenso wie für die Herstellung gelber kolloider Silberlösungen) habe ich mit Erfolg etwas alkalische Lösungen von japanischem Tee, Kreosot und wässerige Extrakte (alkalische) aus verschiedenen Holzsorten, insbesondere aus „Cercidiphyllum japonica"[2]) verwendet.

Noch einige Fälle der Entstehung von kolloiden Goldlösungen sollen erwähnt werden[3]).

Ich habe einen interessanten Fall der Entstehung einer kolloiden Phase von Gold zusammen mit meinem Schüler und Mitarbeiter A. M. Janeck[4]) — gegenwärtig Dozent der Dispersoidologie an der Universität zu Riga — beobachtet. Beim Schütteln eines pulverförmigen Kristallhydrates von Gold mit Xylol (welches etwas Wasser in Lösung enthielt) wurde bemerkt, daß das Goldchlorid in das Xylol übergeht, und zwar sind die übergegangenen Mengen desto größer (es handelt sich um ganz geringe Quantitäten), je mehr Wasser das Xylol enthielt (bei höherer Temperatur nimmt das Xylol mehr Wasser auf). Bei Zimmertemperatur geht

---

[1]) K. Stoeckl und L. Vanino, Ztschr. f. physik. Chem. **30**, 98 (1899).

[2]) Siehe: P. P. von Weimarn, „On Dyeing Wood and similar Materials by means of Dispersoidal Precipitation of Substances"; Reports of the Imperial. Industrial Laboratory of Osaka, Japan. Vol. III, No. 10. (Januar 1923), p. 1—67

[3]) Hier sei erwähnt, daß ich während meiner Vorlesungen an der Kaiserlichen Universität Kyoto auch käufliche Präparate von kolloiden Lösungen von Au, Ag, Pt usw. demonstrierte (Kokkos Elecloide), von der japanischen Fabrik der „Kokko Pharmazeutischen Gesellschaft in Osaka" hergestellt.

Dem Direktor dieser Fabrik, Herrn S. Masuda, der mir für meine Demonstrationen Muster von sämtlichen kolloiden Präparaten, die in seiner Fabrik hergestellt werden, zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen.

[4]) P. P. v. Weimarn und A. M. Janeck, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **48**, 1061 (1916).

so wenig Goldchlorid in das Xylol über, daß die Lösung farblos erscheint. Doch wenn man diese farblose Lösung zum Sieden bringt, entsteht eine rosa gefärbte, kolloide Goldlösung.

Der Mechanismus der Ausscheidung von Gold aus in Xylol gelöstem $AuCl_3$ ist derselbe wie bei dem Erwärmen von $AuCl_3$-Lösungen in Glyzerin.

Die Tatsache des Übergangs von Goldchlorid in das Xylol durch Vermittlung des Wassers, welches in dem Xylol in geringen Mengen gelöst ist, ist von dem Standpunkte meiner dispersoidologischen Theorie der Lösungen, deren Grundprinzipien im zweiten Vortrage entwickelt werden, von großem Interesse.

Ganz auf dieselbe Weise wie beim Erwärmen der Lösungen von Goldchlorid in Glyzerin und in Xylol bilden sich bei dem Erwärmen der Lösungen der Oleate von Gold und Silber in Xylol, Kumol und Zymol[1]) kolloide Phasen dieser Metalle. Geht man vom Goldoleat aus, so kann man auch Lösungen von Gold in Wasser[1]) erhalten. Dazu braucht man nur einer schwachen (1:1000) wässerigen Lösung von Goldchlorid einen Überschuß einer wässerigen Lösung von Natriumoleat zuzugießen und das erhaltene Gemisch zu erwärmen. Nach dieser Methode werden die stabilen, rosa gefärbten, kolloiden Goldlösungen hergestellt (von den Ursachen dieser Stabilität wird im zweiten Vortrage die Rede sein).

Ebenso bilden sich bei einfachem Erhitzen schwacher wässeriger Lösungen von Goldzitrat, Goldtartrat u. a. bis zum Sieden und beim Erhitzen leicht zerlegbarer Goldsalze organischer Säuren prächtige kolloide Goldlösungen (siehe P. P. von Weimarn, Über dispersoide Synthese des Goldes. Koll.-Zeitschr. [1923]).

Man könnte ja noch eine ganze Menge neuer Methoden für die Darstellung von kolloiden Lösungen der Metalle vorschlagen, wir wollen uns aber dabei nicht aufhalten, sondern damit begnügen, nur noch ein Beispiel der Herstellung kolloider Goldlösungen anzuführen, welches von speziellem Interesse ist.

Diese Methode ist auf die Selbstzersetzung des Goldsilikats im Lauf der Zeit gegründet. Das Goldsilikat wurde durch chemische Reaktion in wässerigen Lösungen hergestellt[2]). Als reagierende Lösungen wurden solche des kieselsauren Natriums (kristallinisches Präparat) und des Doppelsalzes von Goldchlorid und Natriumchlorid verwendet.

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **48**, 1042 (1916).

[2]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **11**, 287 (1912).

Gleiche Volumina der reagierenden Lösungen, deren Konzentrationen zwischen 0,1—1 % schwankten, wurden zusammengegossen. Bei den angeführten Grenzwerten der Konzentrationen wurde weder Siliziumhydroxyd ausgeschieden, noch fand eine Gelatinierung der Lösungen statt, nur bildete sich allmählich kolloides Gold. Beim Zusammengießen der oben erwähnten, reagierenden Lösungen verschwindet nach einigen Minuten die gelbe Farbe der Lösung des Goldsalzes, und die Flüssigkeit scheint für ein unbewaffnetes Auge vollständig wasserklar zu sein.

Wenn man Lösungen von 0,1 % Konzentration verwendet, so bleibt die Flüssigkeit einige Tage lang farblos, wonach sie eine Rosafärbung annimmt, welche später in lila und schließlich in blau übergeht. Die Bildung von Niederschlag am Boden beginnt erst ungefähr nach einem Jahre, und dabei verläuft der Niederschlagsprozeß sehr langsam, so daß die Lösung nach einjährigem Aufbewahren noch immer gefärbt ist.

Wenn man das Verdampfen der Lösung nicht verhindert, so bildet sich der Niederschlag an der freien Oberfläche der Flüssigkeit; er hat zuerst eine blaue Färbung, nachher wird er fast schwarz; in trockenem Zustande hat der Niederschlag die gewöhnliche Goldfärbung.

Bei größeren Konzentrationen der reagierenden Lösungen tritt die Färbung früher hervor, geht auch schneller ins blaue über. Auch die Niederschlagsbildung verläuft bei größeren Konzentrationen schneller; doch sind für eine vollständige Entfärbung der Lösung ungefähr 1½ Jahr erforderlich.

Augenscheinlich müssen sich dabei die folgenden Prozesse abgespielt haben: bei der Entfärbung der Lösung des Goldsalzes durch die Natriumsilikatlösung hat sich in der Lösung kieselsaures Gold gebildet, welches sich allmählich unter Ausscheidung von Gold zersetzt. Wahrscheinlich wirkt das Licht[1]) (die Lösungen standen im Tageslicht offen) auf diesen „Selbstreduktionsprozeß" des kieselsauren Goldes[2]) zum metallischen Golde begünstigend ein.

---

[1]) Ich bedauere, keine parallelen Versuche im Dunkeln angestellt zu haben, deswegen bleibt die Frage über die Rolle des Lichts in dem gegebenen Falle ohne experimentelle Aufklärung.

[2]) Ich glaube, daß das Goldsilikat bei einem großen Überschusse von Natriumsilikat und auch in Mischungen von Wasser mit den Alkoholen der Fettreihe beständig genug sein wird. Es ist beabsichtigt, die nächste Gelegenheit, Versuche unter den angegebenen Bedingungen anzustellen, dazu zu benutzen.

Der soeben beschriebene Fall der Bildung von kolloidem Golde ist, wie bereits oben erwähnt, von speziellem Interesse im Zusammenhang mit der Frage über die Bildungsweise des Goldes im sog. „Goldquarz“ [1]).

Für den vorliegenden Vortrag ist die beschriebene Erscheinung insofern von wesentlicher Bedeutung, als sie ein Beispiel der Entstehung von deutlich kristallinischen Bildungen von Gold aus seinen kolloiden Lösungen bietet.

Der sich ausscheidende Goldniederschlag wurde von mir von Zeit zu Zeit ultramikroskopisch und mikroskopisch untersucht. In den ersten Monaten seiner Entstehung hatte der Niederschlag eine so feinkörnige Struktur, daß die Regelmäßigkeit der Form seiner Körner auf keine Weise festzustellen war: es waren entweder Ballen von noch feineren Körnern, oder sie mußten abgerundete Umrisse gehabt haben. Doch haben die Niederschläge die Eigenschaft, ihre Körner zu vergrößern, und nach 1 1/2 Jahren von dem Momente des Zusammengießens der Lösungen an stellen einzelne Körner schon Bruchteile von kristallinischen Dendriten dar. Der trockene Niederschlag hat auch ohne eine mikroskopische Untersuchung das äußere Aussehen eines kristallinischen Goldniederschlags von der charakteristischen, gelben Farbe des metallischen Goldes.

Die Dendriten wurden in Teile zerschlagen, weil ich häufig für die Untersuchung etwas Niederschlag vom Boden des Gefäßes genommen habe, wobei sich Flüssigkeit und Niederschlag mischten und die zarten Dendriten auseinanderfielen.

Die Bildung von analogen, kristallinischen Dendriten in kolloiden Silberlösungen, welche nach dem Verfahren von Carey Lea hergestellt wurden, wurde schon früher im Jahre 1907 [2]) bei ruhigem Stehenlassen dieser Lösungen während sehr langer Zeit beobachtet.

Z. B. hatten 2 Liter einer kolloiden, 0,2 proz. Silberlösung, die in einem Meßkolben mit geschliffenem Pfropfen verwahrt wurde, nach mehr als einem Jahre einen Niederschlag ausgeschieden, welcher aus Mikrotetraedern und kristallinischen Dendriten bestand. Ich zeige Ihnen nur einige Aufnahmen solcher Dendriten.

Auf der Mikrophotographie Abb. 84 sieht man einen Niederschlag, der aus Dendriten besteht (Vergrößerung ca. 200 fach); in

[1]) Vgl. die interessante Arbeit über diese Frage von E. Hatschek und A. L. Simon, Kolloid-Ztschr. **10**, 265 (1911).

[2]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **39**, 1461 (1907).

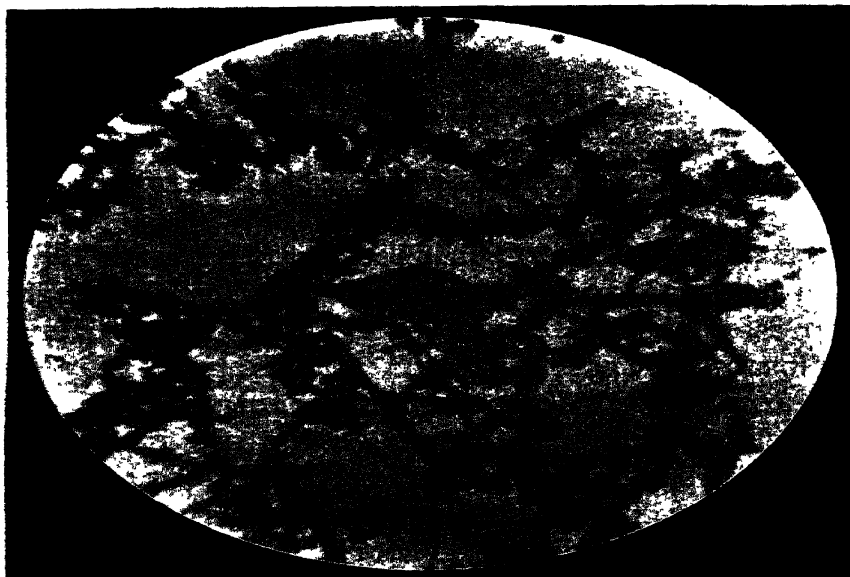



Abb. 84.

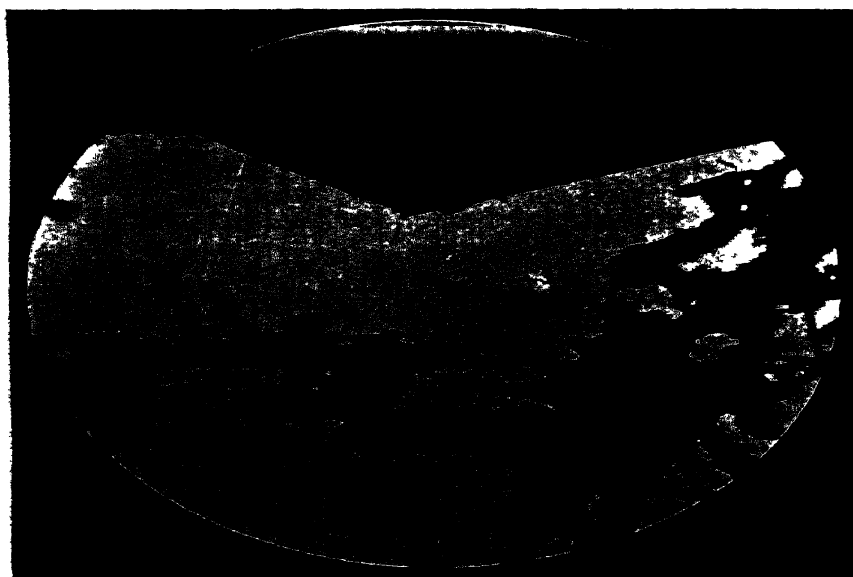



Abb. 85.

Abb. 86

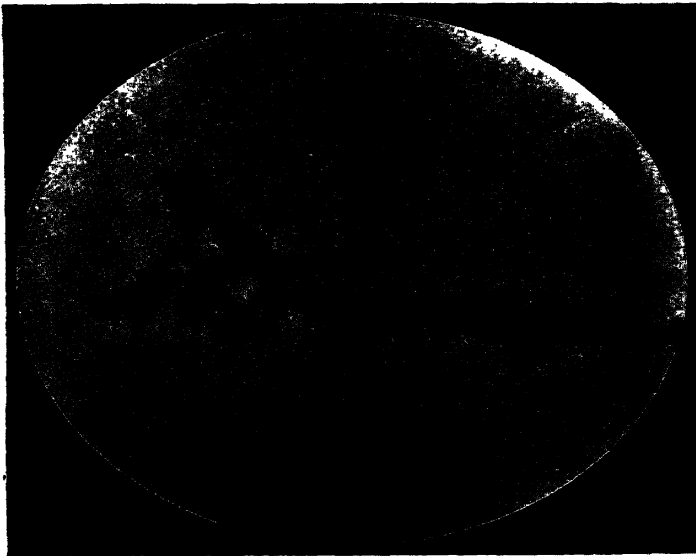



Abb. 87.

der Mitte der Aufnahme befindet sich ein plattenförmiger Kristall mit rautenförmigen Umrissen (zwei fast gleichschenklige Dreiecke, deren Basen aufeinandergelegt sind); auf der Mikrophotographie Abb. 85 sieht man denselben Niederschlag bei 660 facher Vergrößerung.

Die Mikrophotographie Abb. 86 (Vergrößerung 660 fach) zeigt einen der Dendriten, dessen oberer Zweig am Ende zwei parallel zusammengewachsene Dreiecke hat (siehe: Punkt, in dem sich die Richtungen der Pfeile schneiden, die auf Abb. 86 oben und rechts angegeben sind).

Die Mikrophotographie Abb. 87 (Vergrößerung 660 fach) stellt einen Dendriten dar, welcher mit schwacher Salpetersäure, um Verunreinigungen von der Oberfläche der Dendriten zu entfernen, behandelt worden war; nach dieser Operation nimmt der aus Dendriten bestehende Niederschlag die Farbe des gewöhnlichen metallischen Silbers an.

Es ist somit an acht Beispielen (kolloide Phosphor-, Schwefel-, Tellur- und Selenlösungen, $BaSO_4$ und Aluminiumhydroxyd, Silber und Gold) gezeigt worden, daß sich im Laufe der Zeit aus kolloiden Lösungen deutlich kristallinische Bildungen ausscheiden können, und daß es falsch wäre, das „Kolloid" und den „Kristall" als zwei Antithesen aufzufassen, wie es z. B. Th. Graham und seine Anhänger, die letzteren sogar in einer schärferen Form als Graham selbst, gemacht haben.

Darum erlaube ich mir von jetzt ab, die seinerzeit[1]) vorgeschlagene neue Nomenklatur in den Vorträgen anzuwenden.

Die kolloiden Lösungen sollen dispersoide Lösungen genannt werden, wenn keine besonderen Andeutungen auf den Aggregatzustand der sich in diesen Lösungen befindenden Teilchen gemacht werden sollen. Wünscht man aber den Aggregatzustand der suspendierten Teilchen besonders nachdrücklich zu betonen, so sollen, wie bereits anläßlich der Untersuchung des Niederschlagsprozesses wässeriger Lösungen von Mangansulfat mit Alkohol angegeben wurde, dispersoide Lösungen mit flüssigen, suspendierten Teilchen emulsoide Lösungen und dispersoide Lösungen mit festen, suspendierten Teilchen[2]) suspensoide Lösungen genannt werden.

Die allgemeine Lehre von dem dispersoiden Zustande der Stoffe werden wir von nun an „Dispersoidologie" nennen.

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. 3, 27 (1908).

[2]) Vgl. z. B. P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie (1911).

Nachdem eingehend gezeigt wurde, daß es keine „Kolloide" als Repräsentanten einer „besonderen Welt" überhaupt gibt, soll durch den Gebrauch der neuen Nomenklatur die neue, rein experimentelle Auffassung der „Lehre von den Kolloiden", welche den Kolloidzustand als einen Zustand betrachtet, der einem beliebigen Stoffe unter geeigneten physikalisch-chemischen Bedingungen eigen ist, hervorgehoben werden.

§ 32. Kolloide Lösungen chemischer Verbindungen.

§ 32a. Kolloide Lösungen von Hydroxyden und Sulfiden.

Die kolloiden Lösungen von Hydroxyden und Sulfiden, welche verschwindend wenig in Wasser löslich sind, sind schon lange bekannt.

Aus dem Vortrage gehen die Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds deutlich hervor.

In Wasser lösliche Hydroxyde und Sulfide (z. B. $Ba(OH)_2$, $BaS \cdot xH_2O$) lassen sich leicht in flüssigen Medien, welche diese Stoffe nur verschwindend wenig lösen, herstellen. So wurden z. B. kolloide Lösungen von $Ba(OH)_2$ und von $BaS \cdot xH_2O$ in alkoholisch-wässerigem Medium auf folgende Weise hergestellt: Die $Ba(OH)_2$-Lösung wurde nach der Methode der schnellen Ersetzung des Dispersionsmediums durch Eingießen von einigen Kubikzentimetern einer schwachen, wässerigen Lösung in abgekühlten Alkohol hergestellt und die kolloide $BaS \cdot xH_2O$-Lösung durch die Reaktion $K_2S + BaCl_2$ in alkoholisch-wässerigem Medium bei niedrigen Temperaturen, z. B. -17^0 C[1]); bei Zimmertemperatur werden weniger stabile kolloide Lösungen erhalten. Diese flüssigen kolloiden Lösungen lassen sich leicht durch Abkühlung auf niedrige Temperaturen in feste kolloide Lösungen überführen.

Es ist interessant, hier zu bemerken, daß nach meinen Versuchen die Hydroxyde von Aluminium, Silizium und Eisen in alkoholisch-wässerigen Medien unter geeigneten Bedingungen beständigere kolloide Lösungen geben als in Wasser. Gallertartige Niederschläge, z. B. die Aluminiumhydroxyd-Niederschläge behalten ihre Durchsichtigkeit und ihre Lockerheit unter einem alkoholisch-wässerigen Medium längere Zeit als unter reinem Wasser.

---

[1]) Eine eigenartige kolloide Lösung von Bariumsulfhydrat wurde von C. Neuberg und E. Neumann hergestellt. Siehe z. B. Ernst Neumann, Dissertation, 36 (1905).

Wir wollen uns mit diesen kurzen Daten in bezug auf die kolloiden Lösungen der Sulfide und der Hydroxyde beschränken. Ihrem äußeren Aussehen nach unterscheiden sich die kolloiden Lösungen des Bariumhydroxyds und des Bariumsulfids von den kolloiden Bariumsulfatlösungen, die ich Ihnen seinerzeit gezeigt habe, nicht. Es sind grünlichbläulich opaleszierende Flüssigkeiten, welche in dicken Schichten in durchfallendem Lichte gelblich gefärbt erscheinen.

Die Niederschläge, welche aus stärkeren, kolloiden Lösungen dieser Stoffe ausgeschieden werden, haben eine gallertartige Konsistenz, erscheinen in durchfallendem Lichte rötlich gefärbt, opaleszieren mit einer grünlichblauen Nuance; sie sind überhaupt den Niederschlägen von Aluminiumhydroxyd und Bariumsulfat, welche ich Ihnen gezeigt habe, sehr ähnlich.

§ 32b. Kolloide Lösungen organischer Verbindungen.

Es ist ganz selbstverständlich, meine Herren, daß, wenn man den Kolloidzustand der Materie von den Gesichtspunkten aus betrachtet, die ich Ihnen jetzt entwickelt habe, zwischen der kolloiden Synthese der organischen und der anorganischen Verbindungen wohl gar kein prinzipieller Unterschied besteht.

Wenn ich über organische Verbindungen separat spreche, so ist es nur in Anbetracht dessen, daß man unter diesen Verbindungen besonders leicht zahlreiche Stoffe ausfindig machen kann, die in Wasser sehr wenig oder verschwindend wenig, in organischen, sich mit Wasser mischenden Flüssigkeiten jedoch gut löslich sind.

Nun erlaubt aber dieser letztere Umstand bei der Synthese der kolloiden Lösungen der organischen Stoffe in besonders weitem Maßstabe meine äußerst einfache Methode des „schnellen Ersetzens des einen Dispersionsmittels durch ein anderes“ anzuwenden, die Sie an den kolloiden Lösungen von P, S, Se und Te bereits kennengelernt haben.

An Hand einiger Demonstrationen werden Sie wohl besser als aus langen Erwägungen ersehen, wie man nach der oben genannten Methode wirklich leicht kolloide Lösungen organischer Stoffe herstellen kann, z. B. kolloide Lösungen von Terpentin, Chinin-Anhydrid, Salol und japanischem Kampfer[1]).

---

[1]) Bei meinen Arbeiten über kolloide Synthese organischer Stoffe unterstützte mich Herr T. Naitu, Chemiker an der Kokko pharmazeutischen Fabrik (Osaka, Noda, Japan).

Man braucht nur einige Kubikzentimeter schwacher äthylalkoholischer Lösungen von Terpentin, Chinin-Anhydrid und Salol in 500—1000 ccm kalten Wassers (unter heftigem Umrühren) einzugießen, um schwach bläulich-opaleszierende, in der Durchsicht schwach gelbliche kolloide Lösungen dieser Stoffe zu erhalten.

Die nach der obigen Methode hergestellten kolloiden Chininlösungen dürften noch deswegen Interesse erregen, als aus denselben nach ca. 1 Woche infolge der Hydratation (welche anfänglich von einer Verminderung der Teilchengröße begleitet wird) prächtige, mit bloßem Auge sichtbare nadelförmige Chininhydratkristalle abgeschieden werden.

Für die Demonstration der kolloiden Lösungen von japanischem Kampfer unter dem Ultramikroskop (orthogonales Ultramikroskop nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy) genügt es, z. B. 1—1½%ige Kampferlösungen in Äthylalkohol entweder mit dem 3—5fachen Volumen kalten Wassers[2]) oder mit dem 60—70fachen Volumen einer gesättigten wässerigen Kampferlösung zu verdünnen.

Die so hergestellten kolloiden Kampferlösungen haben eine schwer feststellbare Opaleszenz und erscheinen vollständig klar; bei ihrer ultramikroskopischen Untersuchung kann man die sich in lebhafter Brownschen Bewegung befindenden Teilchen gut sehen.

Die Löslichkeit des Kampfers in Wasser — bei Zimmertemperatur beträgt sie ca. 0,08—0,14% — ist zu erheblich, um stabile kolloide Lösungen dieses Stoffes nach der obigen Methode zu erhalten.

Noch darauf möchte ich Sie, meine Herren, aufmerksam machen, daß im Fall einer kolloiden Terpentinlösung die ultramikroskopischen Teilchen Flüssigkeitstropfen darstellen: beim Stehen (z. B. 1—2 Wochen) fließen sie zu größeren Tropfen zusammen, deren flüssige Konsistenz wohl außer allem Zweifel liegt.

§ 32c. Kolloide Lösungen von Salzen.

Es wurde bereits erwähnt, daß zusammen mit A. L. Stein[2]) kolloide Lösungen von Salzen der Alkalimetalle nach der Methode

[1]) In diesem Fall ist die vorübergehende Existenz einer kolloiden Kampferphase durch das glückliche Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der Aggregation (Kristallisation) und der Dispergation (des Lösens) bedingt. Für ultramikroskopische Demonstrationen der kolloiden Kampferlösungen ist diese Methode sehr bequem.

[2]) Siehe z. B. P. P. v. Weimarn, Grundzüge **3**, 119—120 (1911).

des schnellen Ersatzes des Dispersionsmediums erhalten wurden. Es versteht sich von selbst, daß man nach dieser Methode die allerverschiedensten Stoffe in kolloidem Zustande erhalten kann.

Um die Niederschlagserscheinungen der Erdalkalisalze in alkoholisch-wässerigen Medien quantitativ zu untersuchen, mußten sehr viele alkoholisch-wässerige Lösungen der verschiedensten Salze durch Zufügen von Alkoholen der Fettreihe zu wässerigen Lösungen angefertigt werden. Häufig, obgleich gar nicht erwünscht, bildeten sich dabei kolloide Lösungen von z. B. Na_2SiO_3, Na_2WO_4, $CoSO_4$, $MnSO_4$, $BaCl_2$ und auch sehr vielen anderen Stoffen. Diese kolloiden Lösungen lassen sich besonders leicht herstellen, wenn man eine stark abgekühlte, alkoholisch-wässerige Lösung eines Salzes, natürlich bei einer sehr schwachen Konzentration, in stark abgekühlten, absoluten Alkohol gießt. Es versteht sich von selbst, daß die Herstellungsmethode kolloider Lösungen durch schnelles Abkühlen nicht weniger allgemein sein kann als die Methode der Herstellung dieser Lösungen infolge Ersatzes des einen Dispersionsmediums durch ein anderes.

Zusammen mit J. B. Kahan[1]) wurden nach der Methode der schnellen Abkühlung die folgenden Stoffe in der Form von Systemen der verschiedensten Dispersitätsgrade, flüssige und feste kolloide Lösungen mit einbegriffen, erhalten: S, P, J, H_2O, C_2H_5OH, NaCl, NaBr, NaJ, NaCNS, KCl, KBr, KJ, KCNS, NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4CNS, RbCl, RbBr, Rb_2CO_3, $CaCl_2$, Ca_2CO_3, LiCl, LiBr, $CaBr_2$, CaJ_2, $Ba(CHS)_2$, $Sr(CNS)_2$, $AgNO_3$, $C_5H_{11}ONa$.

Alle diese kolloiden Lösungen sind ihrem äußeren Aussehen nach den kolloiden Lösungen des Bariumsulfats und des Aluminiumhydroxyds sehr ähnlich. Zuweilen sind sie, wenn sie unter geeigneten Bedingungen (z. B. schwache Konzentrationen, niedrige Temperatur u. dgl.) hergestellt worden sind, ganz wasserklar, besonders in dünnen Schichten (in Probiergläsern von ca. 2 ccm Durchmesser).

Um auf anschaulichste Weise den Beweis zu geben, daß sich kolloide Lösungen ganz einfach herstellen lassen, sei folgender Versuch angegeben:

Man nehme 16 Probiergläser mit je 25 ccm Äthyläther und gieße nun in diese je 1 ccm verschiedener, alkoholischer (käuflicher absoluter Alkohol, wahrscheinlich 97—98 %) Lösungen folgender

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **6**, 183 (1910); **12**, 303 (1913).

Stoffe: $(NH_4)_2MoO_4$, KJO_3, $KClO_3$, $KClO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, KOH, KNO_2, Na_2SeO_3, KCl, KBr, Na_2WO_4, KNO_3, $NaNO_3$, NaCl und NaBr; nach dem Eingießen schüttele man. In allen Probiergläsern bilden sich kolloide Lösungen, welche schwach bläulichweißlich opaleszieren, ähnlich wie eine kolloide, wässerige AgCl-Lösung.

Mit Ausnahme von NaCl, NaBr, $NaNO_3$ und KNO_3 waren alle alkoholischen Lösungen bei Zimmertemperatur gesättigt[1]); die NaCl-, NaBr-, $NaNO_3$- und KNO_3-Lösungen hatten eine Konzentration von etwas unter 0,1 %.

Sollte man weniger als 1 ccm der Lösungen oder im Gegenteil mehr als 1 ccm eingegossen haben, so würden kolloide Lösungen mit schwächeren resp. stärkeren Opaleszenzen entstehen, welche sogar in Trübungen übergehen können.

Einige Worte über die Stabilität oder die Lebensdauer der 16 von mir demonstrierten kolloiden Lösungen.

Kolloide Lösungen folgender Salze hatten eine Lebensdauer von einigen Tagen bis 1 Woche:

$KClO_4$, $KClO_3$, KNO_2, NaBr, KBr, KNO_3, $NaNO_3$.

Im Laufe von 1—2 Wochen hatten kolloide Lösungen von KJO_3 und KCl koaguliert.

Nach 1 Monat war das Ausscheiden des Niederschlags der kolloiden $K_2Cr_2O_7$-Lösung praktisch vollendet.

Nach 1—2 Monaten hatten die folgenden, kolloiden Lösungen nicht koaguliert:

Na_2WO_4, NH_4MoO_4, KOH, K_2CrO_4, Na_2SeO_3, NaCl;

die Lösungen von NaCl und K_2CrO_4 ergaben nach ca. 5 Tagen spärliche Niederschläge, doch waren über den Niederschlägen schwachopaleszierende kolloide Lösungen vorhanden[2]).

---

[1]) Es wurde in je 25 ccm Alkohol 0,1 g der zu lösenden Stoffe hineingebracht; trotz des Schüttelns der Flaschen waren nach Verlauf von 3 Tagen am Boden noch immer ganz bedeutende Mengen ungelöster Salze nachgeblieben; die Lösungen waren also gesättigt und enthielten in 25 ccm weniger als 0,1 g des Stoffes.

[2]) Da für die Versuche kein absoluter Äther und Alkohol mit nicht ganz genau bestimmtem Wassergehalt verwendet wurden, und da außerdem die kolloiden Lösungen nicht die gleichen grammolekularen Konzentrationen hatten, darf man wohl kaum aus den mitgeteilten Daten auch einigermaßen definitive Schlüsse ziehen.

Trotzdem tritt allerdings aus diesen Daten ziemlich deutlich hervor, daß die kolloiden Lösungen der in Wasser und Alkohol am meisten löslichen Stoffe früher koagulierten als die übrigen; die verhältnismäßig beträchtliche Stabilität kol-

Die Herstellungsmethode kolloider Lösungen durch Ersetzen des einen Dispersionsmediums durch ein anderes ist wirklich durchaus einfach.

Man kann nicht nur diese 16 Stoffe, sondern könnte hundert oder tausend Stoffe nehmen, und man würde alle diese Stoffe auf dieselbe Weise im kolloid gelösten Zustand erhalten — vorausgesetzt, daß sie alle in Alkohol etwas löslich und in Äther praktisch unlöslich sind.

Es sei nun auf die kolloiden Lösungen der Chloride der schweren Metalle in Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe aufmerksam gemacht; diese Lösungen wurden von mir zusammen mit meinen Mitarbeitern und Schülern[1] (W. J. Anossow, J. B. Kahan, N. I. Morosow) durch chemische Reaktion zwischen den Oleaten der entsprechenden Metalle und Chlorwasserstoff erhalten.

Diese kolloiden Lösungen zeigen erstens auf höchst anschauliche Weise die Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung und des Aggregatzustandes der dispersen Teilchen in kolloiden Lösungen, und zweitens bieten sie die Möglichkeit, bestimmte Schlüsse über die Grenzkonzentrationen zu ziehen, bei denen die kolloiden Lösungen in praktisch ganz indifferenten Dispersionsmedien noch relativ stabil bleiben. Außerdem sind diese kolloiden Lösungen, wie gleich gezeigt werden wird, von hoher Bedeutung für die Erkenntnis der Übergangserscheinungen zwischen kolloiden und wahren Lösungen; diese Übergangserscheinungen vollziehen sich, wie schon wiederholt in meinen früheren Arbeiten[2]) ausdrücklich hervorgehoben wurde, nicht nur auf Kosten einer Erhöhung des Dispersitätsgrades der Teilchen, sondern hauptsächlich infolge der Veränderungen der Intensität der Kräfte (der Dynamik), welche zwischen den dispersen Teilchen und dem Dispersionsmedium auftreten,

---

loider K_2CrO_4- und $K_2Cr_2O_7$-Lösungen kann durch langsam verlaufende Oxydationsprozesse erklärt werden; was die kolloide KOH-Lösung anbelangt, so enthält sie wahrscheinlich auch Kaliumäthylat. Eingehenderes über die Stabilität der kolloiden Lösungen siehe unten.

[1]) Insbesondere sind von mir unter Mitarbeit von W. J. Anossow und N. I. Morosow viele kolloide Chloride in aromatischen Kohlenwasserstoffen, nämlich $FeCl_3$, $CrCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $AuCl_3$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, AgCl, NaCl, KCl, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ hergestellt worden. Siehe unsere Vorträge in der Russ. Chem. Ges. in den Jahren 1914 und 1916; die Referate dieser Vorträge sind im Journale der genannten Gesellschaft für die angegebenen Jahrgänge erschienen.

[2]) Z. B. P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **8**, 24 (1911) und viele andere Stellen.

und auch infolge der kinetischen Prozesse, welche sich im Dispersionsmedium an den dispersen Teilchen abspielen.

Diese Frage kann erst im zweiten Vortrag einer nach Möglichkeit eingehenden Betrachtung unterworfen werden; ich lege aber besonderen Wert darauf, schon jetzt auf diese Seite der Erscheinungen aufmerksam zu machen.

Auch für einen Organiker sind, wie aus dem Weiteren hervorgehen wird, einzelne der kolloiden Lösungen, um die es sich hier handelt, von besonderem Interesse.

Da nun die kolloiden Lösungen der Chloride der schweren Metalle in aromatischen Kohlenwasserstoffen wirklich von vielen Seiten aus von größtem Interesse sind, lohnt es sich, die experimentellen Daten der dispersoiden Synthese von Chloriden der schweren Metalle in Benzol als Dispersionsmittel in den folgenden 16 Tabellen [1]) wiederzugeben.

Vorbehaltlich sei gesagt, daß es ganz unmöglich ist, im vorliegenden Vortrage die zahlreichen Schlußfolgerungen, die dem mitgeteilten experimentellen Materiale zu entnehmen wären, zu ziehen; denn das würde weitere zehn Vorlesungsstunden in Anspruch nehmen.

Es bleibt uns nichts übrig als uns auf die Schlußfolgerungen zu beschränken, welche dem Thema dieses Vortrages am nächsten stehen.

Aus den Tabellen über Kupferchlorid in Benzol (s. Tabellen I bis VIII) kann man sehen, daß die Zusammensetzung und auch der Aggregatzustand der dispersen Teilchen sich ganz wesentlich in Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Bedingungen des Niederschlagens verändern. Es tritt auch aus den Tabellen mit Klarheit hervor, daß wir wenigstens sieben verschiedene disperse Systeme haben:

Nr. 1. Disperse Systeme mit einer festen dispersen Phase von der Zusammensetzung: $CuCl_2$ [2]).

Nr. 2. Disperse Systeme mit einer festen dispersen Phase: $x CuCl_2 + y CuCl_2 \cdot 2 H_2O$.

Nr. 3. Disperse Systeme mit einer festen dispersen Phase: $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$.

---

[1]) Ich kann natürlich nicht alle Tabellen, die mir augenblicklich zur Verfügung stehen, anführen; ein Teil der Versuchsresultate, die ich Ihnen mitteilen könnte, ist leider in St. Petersburg geblieben.

[2]) Um diese Formeln zu vereinfachen, lasse ich das adsorbierte oder gelöste Benzol (für den Fall der flüssigen Phase) und auch das von festen Teilchen adsorbierte Wasser gänzlich außer Betracht.

Tabellen (I—VIII) der Versuchsresultate mit dispersen Systemen von Kupferchlorid in Benzol.

Nach P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan.

Tabelle I.

Die Benzollösungen des oleinsauren Kupfers wurden im Laufe von 48 Stunden getrocknet (vom gelösten Wasser befreit). Trockenes Chlorwasserstoffgas wurde durch die Lösungen in Mengen, die fast genau den theoretischen gleichkamen, strömen gelassen.

250 ccm $\frac{M}{5000}$	Die entstandene Flüssigkeit erschien im durchfallenden Lichte gelb-grünlich (sehr leicht) gefärbt. Im reflektierten Lichte war die Färbung gelb-braun. Am Anfang war die Flüssigkeit klar (dispersoide Lösung). Nach 10 Minuten: feinste Trübung. Nach 1½ Stunden: feine Flocken. Nach 5 Stunden: flockig-gallertartiger Niederschlag, fast gänzlich am Boden des Gefäßes.
250 ccm $\frac{M}{10000}$	In dicken Schichten hat im reflektierten Licht die Flüssigkeit eine schwache gelbe Färbung. Im durchfallenden Licht erscheint sie grünlich-gelb. Am Anfang war die Flüssigkeit vollkommen klar (dispersoide Lösung). Nach 1 Stunde: keine merklichen Veränderungen. Nach 4 Stunden: der größte Teil des Niederschlages hat sich in Form von lockeren Flocken am Boden abgesetzt; die Flocken sind lockerer als bei M/5000.
500 ccm $\frac{M}{20000}$	Die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden Licht schwachgelb gefärbt, mit einer (leichten) grünlichen Nuance (dispersoide Lösung). Die Entstehung der ersten Flocken konnte man nach 25 Stunden bemerken, wobei die Flüssigkeit über dem Niederschlage homogen opaleszierte. Der Prozeß der Bildung und des Absetzens der Flocken hat 360 Stunden gedauert. Die Flocken waren lockerer als bei M/10000.
1000 ccm $\frac{M}{50000}$	Die Färbung der Flüssigkeit im durchfallenden Licht war dieselbe wie bei der M/20000 Konzentration, aber natürlich schwächer (dispersoide Lösung). Der Niederschlag hat sich in für den Beobachter merklichen Quantitäten nach 240 Stunden am Boden abzusetzen begonnen. Nach 312 Stunden ist die Quantität des Niederschlages ganz merklich. Die Bildung der Flocken hat 480 Stunden gedauert. Die Flocken sind lockerer als bei M/20000.
1000 ccm $\frac{M}{100000}$	Die Färbung der Flüssigkeit im durchfallenden Licht ist kaum merkbar gelblich, mit grüner Nuance (dispersoide Lösung) Man konnte den Niederschlag am Boden erst nach 1 Monate und 20 Tagen (nach 1200 Stunden) in Form von sehr lockeren Flocken bemerken.

Bemerkung: Färbung der Niederschlagsflocken: die verschiedensten Nuancen der dunkel-kastanienbraunen Farbe. Die Flocken sind gut durchscheinend. Im Laufe der Zeit werden die Flocken weniger locker und weniger durchscheinend.

Tabelle 11.

Das Benzol enthielt ca. 24 mg Wasser in 100 ccm; HCl-Gas wurde in etwas größeren Quantitäten als theoretisch erforderlich durchgelassen.

$\frac{M}{1000}$ 500 ccm	Eine dispersoide Lösung mit starker, milchigweißer Opaleszenz; nach 20 Minuten grünlichweißer Niederschlag am Boden. Nach 1½ Stunden deutlicher Niederschlag in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Nach 12 Stunden hat sich der größte Teil des Niederschlags abgesetzt, trotzdem ist die Flüssigkeit über dem Niederschlage homogen trübe. Nach 48 Stunden hat sich der Niederschlag vergrößert, die Flüssigkeit ist viel klarer geworden, doch nicht vollkommen klar.
$\frac{M}{5000}$ 500 ccm	Eine dispersoide Lösung mit schwacher, bläulich-weißer Opaleszenz; keine einzelnen Teilchen zu unterscheiden; mit der Zeit wird die Opaleszenz stärker. Nach 2 Stunden 20 Minuten erscheinen beim Schütteln mit bloßem Auge sichtbare einzelne Teilchen (beim Schütteln kann man auch Schlieren des Niederschlags bemerken). Nach 4 Stunden spärlicher Niederschlag am Boden; die Flussigkeit über dem Niederschlag ist trübe
$\frac{M}{5000}$ Bis.	Dasselbe. Die ersten, mit bloßem Auge sichtbaren Teilchen kann man in der Flüssigkeit nach 2 Stunden und 15 Minuten bemerken. Nach 4½ Stunden spärlicher Niederschlag am Boden, die Flüssigkeit über dem Niederschlag ist trübe. — Die Flüssigkeit hat sich nach 30 Stunden abgeklärt.
$\frac{M}{5000}$ Tris.	Anfänglich eine schwach bläulichweiße Opaleszenz, die dispersoide Lösung erscheint im durchfallenden Lichte schwach grünlichgelb. Nach 2 Stunden und 20 Minuten feinster Niederschlag in der ganzen Masse der Flüssigkeit; nach 5 Stunden deutlicher Niederschlag in der Flüssigkeit und teilweise am Boden. Nach 8½ Stunden befindet sich ein bedeutender Teil des Niederschlags am Boden, doch ist die Flüssigkeit über dem Niederschlage trübe.
$\frac{M}{10000}$ 500 ccm	Anfänglich hat die dispersoide Lösung eine feinste Opaleszenz. Nach 1½ Stunden ist die Opaleszenz bedeutend stärker geworden. Nach 2 Stunden und 45 Minuten kann man einzelne Teilchen in der Flüssigkeit bemerken. Nach 50 Stunden ist die Flüssigkeit vollständig klar geworden.
$\frac{M}{20000}$ 500 ccm	Anfänglich keine Veränderungen. Erst nach 1 Stunde schwache Opaleszenz; nach 2 Stunden ist die Opaleszenz stärker geworden. Nach 3 Stunden kann man im Inneren der Flüssigkeit einzelne Teilchen mit unbewaffnetem Auge bemerken; nach 6 Stunden feinster Niederschlag am Boden. Die Flüssigkeit hat sich nach 60 Stunden abgeklärt.
$\frac{M}{20000}$ Bis.	Anfänglich keine Veränderungen. Nach 25 Minuten kaum merkbare Opaleszenz; nach 2 Stunden ist die Opaleszenz ganz deutlich. Nach 3 Stunden und 30 Minuten einzelne mit bloßem Auge sichtbare Teilchen in der Flüssigkeit.

Bemerkungen: 1. Je schwächer die Konzentration, desto fester haftet der Niederschlag am Boden.

2. Es wurden wiederholt Versuche mit Lösungen von oleinsaurem Kupfer, welche für jeden Versuch speziell angefertigt wurden, angestellt (die Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten ausgeführt). Die angewendeten Mengen HCl waren den theoretischen nicht ganz gleich, sondern immer ein wenig größer; dennoch stimmen die Beobachtungen miteinander ganz befriedigend.

3. In allen Tabellen sind die grammolekularen, aber nicht die normalen Konzentrationen angegeben. Die Konzentrationen beziehen sich auf Kupferchlorid.

Tabelle III.

Wassergehalt im Benzol ca. 24 mg in 100 ccm Benzol; HCl im fünffach theoretischen Quantum.

Volumen der Lösung: 500 ccm.

$\frac{M}{1000}$	Lösung mit milchigweißer Opaleszenz, welche rasch zunimmt. Nach 20 Stunden hat sich ein Niederschlag am Boden zu sammeln begonnen. Sehr langsames Absetzen. Obgleich sich nach 10 Tagen eine deutliche Schicht eines grünlichweißen Niederschlages gebildet hat, ist die Flüssigkeit über dem Niederschlage homogen trübe geblieben.
$\frac{M}{5000}$	Die Färbung der Lösung in durchfallendem Lichte ist gelblich-grünlich. Eine schwache, milchigweiße Opaleszenz, welche schnell zunimmt, wobei die gelbgrüne Farbe verschwindet. Nach 5 Tagen hat sich am Boden eine feine Schicht von grünlichweißen Niederschlag gesammelt. Nach 10 Tagen ist das Absitzen noch nicht beendet, und die Flüssigkeit ist homogen trübe geblieben.
$\frac{M}{5000}$ Einfluß des Überschusses von HCl[1])	Die Färbung im durchfallenden Lichte ist gelbgrün. Leichte Opaleszenz. Als die Opaleszenz ziemlich dicht geworden war, wurde der Deckel des Gefäßes abgenommen, um einen freien Auslaß für HCl zu schaffen. Nach 20 Minuten haben sich hellere Stellen in der Flüssigkeit gebildet, welche bei dem Schütteln verschwinden. Die Opaleszenz nimmt ab, und schon nach 5 Stunden ist sie schwächer geworden. Nach 24 Stunden fängt die Opaleszenz stärker zu werden an, und nach 48 Stunden ist ein Niederschlag im Inneren der Flüssigkeit im Begriff sich zu bilden.
$\frac{M}{10000}$	Die Färbung in durchfallendem Lichte ist gelbgrün, mit einer sehr feinen, milchigweißen Opaleszenz. Die Opaleszenz nimmt zu, und die gelbgrüne Farbe verschwindet. Nach 10 Tagen hat sich ein Niederschlag an einzelnen Stellen zu sammeln begonnen. Nach 30 Tagen hat sich die Niederschlagmenge etwas vergrößert, doch ist die Flüssigkeit über dem Niederschlage homogen opaleszierend.

[1]) Durch diesen Versuch wird anschaulich bewiesen, daß mit dem Entweichen von HCl sich die Stabilität vermindert (vgl. Tabelle I; M/5000).

Tabelle IV.

Ca. 24 mg H_2O in 100 ccm Benzol; HCl wurde so lange durchgelassen, bis er aus dem Ableitungsrohre hinauszuströmen anfing.

250 ccm $\frac{M}{100}$	Der Niederschlag bildet sich während des Durchlassens von HCl; Färbung des Niederschlages braun (Mangel an Wasser für die Hydratation), etwas grünlich wegen partieller Hydratation.
250 ccm $\frac{M}{1000}$	Dispersoide Lösung mit dichter, bläulich weißer Opaleszenz. Im durchfallenden Lichte gelb. Keine einzelnen suspendierten Teilchen zu bemerken. Nach 17½ Stunden hat sich am Boden eine dünne Schicht von Niederschlag angesammelt, die Flüssigkeit ist aber über dem Niederschlage homogen trübe; die gelbe Färbung der Lösung verschwindet. Weiter nimmt der Niederschlag langsam zu, und die Flüssigkeit wird allmählich heller. Erst nach 2 Wochen hat sich die Flüssigkeit vollständig geklärt[1]).
250 ccm $\frac{M}{5000}$	Farbe der dispersoiden Lösung gelbgrün; ziemlich starke, milchige Opaleszenz. Nach 12 Stunden gelbgrüne, feinste Tropfen am Boden. Nach 2 Wochen hat sich die Flüssigkeit abgeklärt, und es hat sich am Boden eine flüssige, gelbgrüne Schicht gebildet[1]) Bemerkung. Es wurde Phosphorsäureanhydrid über die Flüssigkeit gebracht; die Flüssigkeit fing allmählich zu opaleszieren an wegen der Extraktion von Wasser; nach 10 Stunden deutliche Opaleszenz. Der Niederschlag kristallisierte nach 21 Stunden mit gelbgrüner Farbe.
250 ccm $\frac{M}{10000}$	Farbe der dispersoiden Lösung gelbgrün; feine, milchigweiße Opaleszenz. Nach 7 Tagen kaum merkbarer feiner gelbgrüner Anflug am Boden; nach 2 Wochen hat sich der Anflug in deutliche, wenn auch sehr feine gelbgrüne Tröpfchen umgewandelt, und die Flüssigkeit hat sich abgeklärt. Bemerkung. Es wurde Phosphorsäureanhydrid über die Flüssigkeit gebracht, wonach die Flüssigkeit (wegen der Extraktion des Wassers) allmählich zu opaleszieren anfing. Der Niederschlag kristallisierte nach 20 Stunden.
1000 ccm $\frac{M}{20000}$	Farbe der dispersoiden Lösung hellgrün, mit einer schwachen gelblichen Nuance; feinste bläuliche Opaleszenz, welche immer stärker wird. Nach 16 Tagen hat ein feinster Niederschlagsanflug sich zu bilden angefangen. Nach 25 Tagen Niederschlag am Boden, teilweise in Form eines Anflugs (es ist unmöglich, seine Konsistenz festzustellen), teilweise in der Form von feinsten gelblichgrünen Tröpfchen. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist opaleszierend, und ihre Färbung ist etwas grünlich geblieben.

[1]) In diesen beiden Versuchen konnte man vor Vollendung der Koagulation einen Übergang der Färbung der weißlich opaleszierenden Flüssigkeiten in eine deutliche Rosafärbung bemerken.

Tabelle V.

Einfluß des maximalen Quantums von HCl auf die Stabilität.

Wassergehalt im Benzol ca. 24 mg in 100 ccm Benzol; das Gefäß wurde mit HCl so lange gefüllt, bis die Luft vollständig ausgetrieben wurde.

M/5000 500 ccm	Färbung hellgelb mit einer Opaleszenz, welche für emulsoide Systeme (weißlich-durchsichtig) charakteristisch ist. Schon nach 2 Stunden 30 Minuten hat am Boden ein feinster, gelber Anflug sich zu bilden angefangen. Nach 24 Stunden Anflug von deutlichen gelben Tropfen, doch opalesziert die Flüssigkeit homogen, obgleich die Opaleszenz heller geworden ist. Nach 22 Tagen ist der Anflug von Tropfen größer geworden, aber die Flüssigkeit ist immer noch opaleszierend. Bemerkung. Beim Abnehmen des Deckels des Gefäßes nach 22 Tagen hat sich sehr viel HCl ausgeschieden.

Tabelle VI.

Es wurde in die Lösung ca. ein Drittel des theoretischen Quantums HCl eingeführt.

M/100 Trocknungsdauer ca. 72 Stdn. 250 ccm	Der Niederschlag hat sich während des Durchlassens von HCl gebildet. Färbung des Niederschlags dunkelbraun mit oliver Nuance. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage erscheint im durchfallenden Lichte intensiv grasgrün mit einer gelblichen Nuance. Diese Farbe ist als Resultat einer Mischung der kastanienbraunen Farbe des dispersoiden $CuCl_2$ und der bläulichgrünen Farbe der im Überschusse gebliebenen Lösung von oleinsaurem Kupfer entstanden. Die grasgrüne Farbe erhält sich sehr lange.
M/1000 Trocknungsdauer ca. 72 Stdn. 500 ccm	Farbe der dispersoiden Lösung im durchfallenden Lichte grasgrün mit einer gelben Nuance. Nach 5 Stunden kein Niederschlag; nach 20 Stunden feinste spärliche Flocken, welche beim Schütteln sich leicht in noch feinere zerteilen und der Beobachtung entgehen. Ein Niederschlag hat sich nach 54 Stunden gebildet. Färbung des Niederschlages etwas heller als bei M/100. Die grasgrüne Färbung hält sich sehr lange nach der Entstehung des Niederschlages.

Tabelle VII.

HCl = Hälfte des theoretischen Quantums.

M/1000 Trocknungsdauer 6 Tage 500 ccm	Färbung im durchfallenden Lichte grasgrün mit einer leicht gelben Nuance. Nach 7 Minuten feinster suspendierter Niederschlag. Der Niederschlag nimmt zuerst schnell zu, dann klärt sich aber die Lösung von den suspendierten Teilchen ab, und das weitere Niederschlagen vollzieht sich sehr langsam. Die Färbung der Lösung bleibt grasgrün, und auch nach 30 Tagen ist die Farbe der normalen Farbe des oleinsauren Kupfers in Benzol noch nicht nahegekommen.

$\frac{M}{1000}$ Bis.	Färbung dieselbe wie im vorhergehenden Versuche, doch kann man die ersten Spuren eines Niederschlages schon nach 3 Minuten bemerken; im übrigen dasselbe wie im vorhergehenden Falle; die grasgrüne Färbung der Lösung über dem Niederschlage geht nur sehr langsam in die normale Farbe des oleinsauren Kupfers in Benzol über. Nach 22 Tagen hat die Lösung die normale Färbung noch nicht erreicht.
$\frac{M}{5000}$ Trocknungsdauer 6 Tage 500 ccm	Farbung mit derselben Nuance wie in den vorhergehenden Versuchen, nur etwas schwächer. Nach 12 Tagen ist der Niederschlag hell gelblichgrün. Nach 22 Tagen ist die Färbung der normalen Farbe des oleinsauren Kupfers in Benzol noch nicht nahegekommen.
$\frac{M}{10000}$ Trocknungsdauer 6 Tage 500 ccm	In dicken Schichten hat die Färbung dieselbe Nuance wie in den vorhergehenden Versuchen. Nach 13 Tagen Niederschlag am Boden des Gefäßes. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist ebenso wie in allen vorhergehenden Versuchen ganz klar und hat eine homogene grüne Färbung, welche für alle diese Losungen charakteristisch ist. Nach 22 Tagen hat sich die Färbung sehr wenig verändert.

Bemerkung. Je schwächer die Konzentration, desto heller ist die Farbe des Niederschlags.

Tabelle VIII.

Die Lösung von Kupferoleat in Benzol wurde nicht getrocknet. HCl = ½ des theoretisch erforderlichen Quantums.

$\frac{M}{1000}$ 500 ccm ca. 24 mg H_2O in 100 ccm des C_6H_6	Bläulichgrüne, opaleszierende dispersoide Lösung; die Färbung der Lösung in durchfallendem Lichte unterscheidet sich sehr wenig von der normalen Färbung des oleinsauren Kupfers; denn durch Addieren dieser Farbe zu der Farbe der dispersen Phase $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (hellgrün) können keine großen Veränderungen in der Färbung entstehen. Nach 30 Minuten feinste Flocken in der Lösung. Nach 40 Minuten grünlichweiße Flocken am Boden. Nach 1 Stunde 30 Minuten hat sich der Niederschlag vergrößert, und die Flüssigkeit ist klarer geworden. Nach 6 Stunden 10 Minuten hat sich die Flüssigkeit fast gänzlich geklärt. Schließlich nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit vollkommen klar und fast farblos; am Boden grell grünlichweißer Niederschlag.

Bemerkung. Die grasgrünen Lösungen (Tabelle VII) der dispersoiden Phase $x\,CuCl_2 + y\,C_{36}H_{66}O\,Cu$ verändern ihre Farbe, nachdem sie offengestanden haben wegen der Hydratation auf Kosten der Luftfeuchtigkeit und scheiden einen Niederschlag aus, s. vorliegende Tabelle.

Nr. 4. Disperse Systeme mit einer festen dispersen Phase: $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ und einer komplizierten, flüssigen dispersen Phase von der Zusammensetzung: $(x H_2O + y HCl + z CuCl_2)$ und $(x H_2O + y HCl)$.

Nr. 5. Disperse Systeme mit einer flüssigen dispersen Phase von der Zusammensetzung: $(x \cdot H_2O + y \cdot HCl + z \cdot CuCl_2)$ und $(x \cdot H_2O + y \cdot HCl)$.

Nr. 6. Disperse Systeme mit einer halbfesten dispersen Phase: $(x \cdot CuCl_2 + y \cdot C_{36}H_{66}O_4Cu)$.

Nr. 7[1]. Disperse Systeme mit einer halbfesten dispersen Phase von der Zusammensetzung: $(x \cdot CuCl_2 \cdot 2 H_2O + y C_{36}H_{66}O_4Cu)$.

Was das Auftreten feinster Tröpfchen von der Zusammensetzung $(xH_2O + yHCl)$ in den dispersen Systemen anbelangt, so kann die Wahrscheinlichkeit dieser Tatsache durch einen Versuch mit dem Durchlassen von trockenem HCl-Gas durch feuchtes Benzol leicht bewiesen werden (ohne oleinsaures Kupfer). Dieser Versuch zeigt, daß bei dem Durchlassen von HCl eine Emulsion (oder ein Emulsoid) von Tröpfchen von der Zusammensetzung $(x H_2O + y HCl)$ entsteht; darum muß besonders bei schwachen Konzentrationen der Lösungen von oleinsaurem Kupfer während der Entstehung von Tröpfchen der Zusammensetzung $(x H_2O + y HCl + CuCl_2)$ gleichzeitig auch eine Bildung von feinsten Tröpfchen $(x H_2O + y HCl)$ stattfinden.

Die Konsistenz der dispersoiden Phasen dieser Systeme kann durch Elektrophorese der frisch angefertigten, kolloiden Lösungen festgestellt werden. Die Elektrophorese der kolloiden Lösungen des Kupferchlorids wurde von mir und von J. B. Kahan auf eine nicht ganz übliche Weise ausgeführt. Für diese Zwecke wurde eine „Starkstrom-Influenzmaschine" nach Wehrsen mit einer Span-

[1]) Dadurch wird die Mannigfaltigkeit des Systems $x \cdot CuCl_2 + y \cdot H_2O + z \cdot HCl$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen bei weitem nicht erschöpft. Wenn man mit Toluol bei niedrigen Temperaturen arbeitet, kann man auf die Entstehung rosaer, roter (braunroter) dispersoider Systeme mit flüssigen und festen dispersen Phasen von verschiedener Zusammensetzung rechnen. (Die rote Farbe steht in Zusammenhang mit der Bildung von Verbindungen wie z. B. $CuCl_2$, $2 HCl \cdot 5 H_2O$ usw.) Die gelbe Farbe einiger disperser Lösungen von Kupferchlorid bei Zimmertemperatur (s. Tabellen) ist z. T. durch analoge Verbindungen verursacht, welche sich teilweise im Dissoziationszustande befinden. Überhaupt haben sich bei allen untersuchten Chloriden drei Arten von Verbindungen abgesondert: I. ACl_2, BCl_3; II. $ACl_2 \cdot x H_2O$, $BCl_3 \cdot y H_2O$; III. $ACl_2 \cdot x HCl \cdot y H_2O$ oder $ACl_3 \cdot x HCl \cdot y H_2O$, wobei A = Cu, Ni, Co usw. und B = Cr, Fe usw. sind.

nung von ca. 135000 Volt und einer Stromleistung von 475—600 Mikroamperes verwendet. Die Maschine wurde von einem Elektromotor getrieben, und es wurde für die Elektrophorese ein spezieller Apparat, welcher mit Platinelektroden versehen war und mit einem angeschliffenen Deckel hermetisch verschließbar war, angewandt[1]).

Für die Elektrophorese der kolloiden Lösungen in trockenem (wasserfreiem) Benzol braucht man nicht mehr als 5 Minuten, wobei sich der Niederschlag an der Platinelektrode zuerst in Form einer ununterbrochenen, kastanienbraunen Schicht ansammelt, welche bei weiterem Durchlassen des elektrischen Stromes von der Elektrode in Form von Stücken abspringt (bei der Elektrophorese kommt die Flüssigkeit in eine ziemlich lebhafte Bewegung). Für die Elektrophorese der kolloiden Lösungen in feuchtem (wasserhaltigem) Benzol muß man den Strom längere Zeit durchleiten, 10 Minuten bis 2 Stunden; am längsten für emulsoide Lösungen mit einem großen Überschuß von HCl.

Die oben erwähnte kastanienbraune Schicht hat nach dem Abdampfen des adsorbierten Benzols eine ganz feste Konsistenz. Ebenso hat die grünlichweiße Schicht, welche bei der Elektrophorese der dispersoiden Systeme Nr. 3 erhalten wird, nach dem Abdampfen des Benzols eine feste Konsistenz Dasselbe kann man auch von den dispersen Zwischensystemen Nr. 2 sagen. Bei der Elektrophorese der kolloiden Lösungen von schwachen[2]) Konzentrationen Nr. 4 und Nr. 5 bilden sich zuerst grünlichgelbe oder gelbe Tröpfchen, welche später zu einer ununterbrochenen Schicht einer ganz klaren, grünlichgelben oder gelben Flüssigkeit zerfließen. Bei der Elektrophorese der kolloiden Lösungen Nr. 6 erhält man eine gelbgrünliche Schicht eines Niederschlags; bei der Elektrophorese der kolloiden Lösungen Nr. 7 erhält man Niederschlagsschichten von hellgrünlichweißer Farbe. Nach dem Abdampfen des Benzols aus diesen Niederschlägen ist ihre

---

[1]) Näheres über diesen Apparat wie auch über verschiedene andere Apparate s. P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **42**, 372 (1910); Nachr. d. Berginst. St. Petersb. **4**, 75—96 (1913); Journ. d. Russ. Chem. Ges. **47**, 2215—2251 (1915). Der letztangegebene Artikel ist ein Nachdruck des ersten.

[2]) Bei größeren Konzentrationen (M/100—M/1000) ist im Benzol nicht genug Wasser vorhanden, um Tröpfchen zu bilden, und darum werden bei spontanem Niederschlagen und bei der Kataphorese „nasse" Niederschlagsschichten erhalten, welche fest am Boden des Gefäßes oder an der Platinelektrode haften.

Konsistenz nicht ganz fest (halbfest). Diese Art der Konsistenz der Niederschläge ist ganz begreiflich, wenn man sich daran erinnern will, daß die Oleate weiche Kristalle bilden.

Die zu untersuchenden kolloiden Lösungen wurden auf „elektrische Ladung" der Teilchen auch nach der Methode von Naima Sahlbom geprüft. Diese Methode ist bekanntlich auf die Erscheinung gegründet, daß die „negativen" Kolloide einen in die kolloide Lösung eingetauchten Streifen von Filterpapier hinaufsteigen, wogegen die „positiven" nur wenig aufsteigen, sondern am Papier in der Nähe der freien Oberfläche der Lösung koagulieren. Wie die Elektrophorese, so ergab auch die N. Sahlbomsche Methode für alle untersuchten kolloiden Lösungen mit der Ausnahme von Nr. 6 dieselben Resultate; die kolloide Lösung Nr. 6, welche nach der Sahlbomschen Methode gleich allen anderen untersuchten kolloiden Lösungen zu den „positiven" Kolloiden gehört, ist nach den Resultaten der Elektrophorese als „negativ"[1]) zu bezeichnen.

Es sei auf die soeben mitgeteilte Tatsache aufmerksam gemacht, daß die Elektrophorese den Aggregatzustand einer dispersen Phase festzustellen ermöglicht. Zugleich läßt sich der Aggregatzustand, was aus den Tabellen klar hervorgegangen sein dürfte, auch bei längerem Stehen der dispersen Systeme bestimmen. Bei längerem Stehen bilden die ultramikroskopischen Teilchen, wenn sie flüssig sind, einen Niederschlag, indem sie sich miteinander vereinigen; dieser besteht aus Mikro- resp. Makrotropfen einer Flüssigkeit.

Wenn die ultramikroskopischen Teilchen fest gewesen sind, so können natürlich beim Stehen der dispersoiden Lösungen keine Tropfen entstehen, sondern sie bilden mehr oder weniger deutlich körnige, flockenartige Niederschläge.

Die durch Elektrophorese erhaltenen Niederschläge und die Niederschläge, welche sich bei längerem Stehen der dispersoiden

---

[1]) Die eigentlichen Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens sind noch nicht herausgefunden worden. Wenn man von der kaum wahrscheinlichen Ursache absieht, daß sich während der Ausführung der wiederholten Versuche (die Elektrophorese wurde dreimal nacheinander ausgeführt) die Stromrichtung in der Maschine zufällig jedesmal umgeschlagen hat, was übrigens bei dieser Maschine zuweilen vorkommt, so steht nur noch eine Erklärung der Erscheinung offen, nämlich die Hydratation d. h. der Übergang des kolloiden Systems Nr. 6 in das kolloide System Nr. 7; man muß bemerken, daß auch bei der Filtration des Systems Nr. 6 ein Farbenumschlag in die Farbe des Systems Nr. 7 stattfindet, wobei sich der Niederschlag teilweise auf dem Filter absetzt.

Lösungen ausscheiden, haben in den zu untersuchenden Fällen dieselbe Konsistenz, d. h. wenn sich bei dem Stehen ein Niederschlag aus Tropfen bildet, so gibt auch die Elektrophorese einen gleichen Niederschlag usw.

Doch bietet die Elektrophorese den Vorteil, daß man den Niederschlag schnell sammeln kann, wodurch Niederschlagszustände, welche den Zuständen der Teilchen in dispersoiden Lösungen ganz nahe stehen, fixiert werden können (dispersoide Fixierung).

Darum seien[1]) dispersoide Lösungen, welche bei der Elektrophorese flüssige resp. feste (z. B. flockenartige) Niederschläge bilden, emulsoide resp. suspensoide Lösungen genannt.

Aus dem oben Gesagten geht bereits hervor, daß es dispersoide Lösungen gibt, deren disperse Teilchen im Laufe der Zeit einen progressiv höheren Dispersitätsgrad erhalten; diese Lösungen scheiden beim Stehen keinen Niederschlag aus; denn die dispersen Teilchen gehen schließlich in wahre Lösung über. Für die dispersoiden Lösungen dieser Art ist die Elektrophorese das einzig sichere und geeignete Mittel für die Feststellung des Aggregatzustands ihrer dispersen Phasen.

Man könnte zwar auch den Aggregatzustand der zu dispergierenden Stoffe, welcher diesem Stoffe in seiner grobdispersen Form eigen ist, als den Aggregatzustand der dispersen Phase annehmen. Doch würde diese Annahme für die Endstadien des Dispergationsprozesses nur eine Extrapolation sein.

Jetzt wollen wir uns den Tabellen mit den Versuchsresultaten über die dispersoide Synthese von Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Chromchloriden in Benzol zuwenden.

Tabelle IX.

Disperse Systeme von Kobaltchlorid in Benzol.

In 100 ccm Benzol ca. 30 mg H_2O; das Mehrfache des theoretischen Quantums HCl.
Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und N. J. Morosow.

Konzentration und Volumen der Lösungen	Verlauf des Aggregationsprozesses
	Beim Durchströmen von HCl wird die Lösung trübe und nimmt eine grünliche Färbung an. Nach 1 Minute verschwindet die grün-

[1]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, 8 (1911); Kolloidchemische Beihefte **4**, 92 ff. (1912); Nachr. d. Ural-Berginst. **1**, III, 99 (1918/19). Kolloidchem. Beihefte **17**, 72—114 (1923).

$\frac{M}{100}$ 100 ccm	liche Färbung, und die Lösung wird rosa[1]). Nach 2 Minuten rosa feinkörniger Niederschlag. Nach 5 Minuten hat der Niederschlag eine leichte violette Nuance bekommen. Die Lösung über dem Niederschlage ist klar und farblos.
$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl erhält die Lösung eine grellgrüne (nickelgrüne) Färbung und trübt sich. Nach 35 Minuten nimmt die Trübung (starke Opaleszenz) zu. Nach 2 Stunden 40 Minuten spärlicher Niederschlagsanflug. Nach 30½ Stunden hat sich der Anflug vergrößert; der Anflug besteht teilweise aus grünen Tropfen und teilweise aus einem feinkörnigen Niederschlage. Nach 4 Tagen ist die Flüssigkeit klarer und weniger intensiv gefärbt. Die Anzahl der grellgrünen Tropfen am Boden ist größer geworden. Nach 5 Tagen ist die Flüssigkeit farblos und kaum merklich trübe. Am Boden grellgrüne Tropfen[2]).
$\frac{M}{10000}$ 150 ccm	Beim Durchströmen von HCl entsteht eine grünliche Färbung und Opaleszenz. Nach 40 Minuten ist die Opaleszenz trüber. Nach 3 Stunden 50 Minuten spärlicher Niederschlagsanflug am Boden. Nach 30 Stunden geht die Opaleszenz in eine Trübung über und in der ganzen Masse der Flüssigkeit hängen Teilchen. Nach 2 Tagen ein Ring von grünen Tropfchen am Boden Die Färbung der Flüssigkeit ist bedeutend schwacher geworden. Nach 8 Tagen ist die Flüssigkeit farblos und klar; am Boden grüne Tröpfchen[2]).

Tabelle X.

Disperse Systeme von Nickelchlorid in trockenem Benzol.

HCl das Mehrfache des theoretischen Quantums.

Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und W. J. Anossow.

$\frac{M}{100}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl wird die grüne Lösung des Nickeloleats merklich gelber und trübt sich. Nach ca. 5 Minuten Niederschlagsteilchen in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit ist gelb mit einer orangen Nuance. HCl wurde 14 Minuten lang durchgelassen. Nach 15 Minuten von dem Beginn des Durchströmens des HCl an hat sich der Niederschlag in deutliche Flocken angesammelt, welche teilweise zu Boden gehen. Die Flocken sind hellorange gefärbt. Nach 30 Minuten Niederschlag am Boden in Form einer ziemlich voluminösen und lockeren Schicht. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist noch etwas trüb und stark entfärbt. Die

[1]) Beim Durchströmen von HCl-Gas tritt HCl teilweise mit dem oleinsauren Kobalt in Reaktion, und teilweise zieht es Wasser aus dem Benzol an; dieses erste Stadium der Reaktion verursacht die grüne Färbung der Lösung; später geht die Reaktion zu Ende, wobei die Rosafärbung des hydratisierten $CoCl_2$ hervortritt.

[2]) Nach 1 Monat bilden sich statt der Tropfen deutliche mit bloßem Auge sichtbare rosae Mikrokristalle von hydratisiertem Kobalt wegen der allmählichen Verflüchtigung von HCl durch die Schliffe und auch wegen des teilweisen Übergangs des Wassers in das Benzol.

	Farbe des Niederschlags wird allmählich wegen der Verdichtung dunkler und nimmt eine dunkelorange Nuance an. Nach 1 Tag ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag klar und farblos, oder sie hat eine kaum merkbare Spur gelber Färbung.
$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl kann man zuerst nur eine leichte Trübung der Flussigkeit merken. Nach 4 Minuten kann man ein Umschlagen der Farbe von blaßgrün in deutlich gelb bemerken. Nach 6 Minuten ist es gelungen, die ersten Niederschlagsteilchen im Inneren der Flussigkeit (sehr wenige) zu beobachten. HCl wurde 15 Minuten lang durchgelassen. 15 Minuten nach Beginn des Durchströmens von HCl hat sich der Niederschlag in Form von lockeren, gelblichen Flocken abgesetzt. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist nach 1 Tag klar und farblos für ein unbewaffnetes Auge.
$\frac{M}{10000}$ 150 ccm	Beim Durchströmen von HCl sieht die Flüssigkeit in den ersten 5 Minuten so aus, als hätte sie gar keine Veränderungen erlitten[1]). Nach 6 Stunden 30 Minuten ist es gelungen, lockere, gelbliche Flocken des Niederschlags zu bemerken. Die Flüssigkeit uber dem Niederschlage erscheint (nach 1 Tag) für das unbewaffnete Auge vollkommen klar und farblos.

Wenn man die Tabellen IX und X mit den Daten über $NiCl_2$ und $CoCl_2$ mit den entsprechenden Tabellen für $CuCl_2$ vergleicht, so wird einleuchten, daß die entsprechenden dispersoiden Lösungen der drei Chloride $CuCl_2$, $NiCl_2$ und $CoCl_2$ sich im wesentlichen kaum voneinander in dem Mechanismus ihrer Bildung wie auch in ihrem weiteren Verhalten als disperse Phasen unterscheiden. Wegen dieser Ähnlichkeit habe ich mir erlaubt, für das $NiCl_2$ und $CoCl_2$ nur je eine Tabelle der experimentellen Daten aufzuführen[2]).

Was die Färbungen der dispersen Systeme von $CoCl_2$, $CuCl_2$ und $NiCl_2$ betrifft, so ist es bequemer, diese im zweiten Vortrage zu behandeln; jetzt sollen nur die nickelgrünen Färbungen der dispersoiden Lösungen des Kobaltchlorids, welche bei der dispersoiden Synthese in feuchtem Benzol bei einem beträchtlichen Überschusse von HCl auftreten, besprochen werden. Diese „nickelgrünen" Färbungen eines „Kobaltchlorids" sind keine besondere Eigenschaft der dispersoiden Lösungen von Kobaltchlorid. Das läßt sich durch einen einfachen Versuch[3]) nachweisen. Man

[1]) Die Lösung des oleinsauren Nickels ist bei dieser Konzentration fast farblos (kaum verschwindend grün); in dicken Schichten ist die Färbung ganz deutlich wie auch das Umschlagen in gelb beim Durchströmen von HCl.

[2]) In einem Artikel über die kolloiden $NiCl_2$- und $CoCl_2$-Lösungen, welcher in den Kolloid-Beiheften veröffentlicht wird, werden auch die übrigen Tabellen angeführt.

[3]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. 48, 534 (1916).

braucht nur eine sehr schwache Kobaltchloridlösung in rauchender Salzsäure anzufertigen. Wie man sehen wird, kann man diese Kobaltchloridlösung nach ihrer Farbe leicht für eine Nickelsalzlösung halten.

Ein hohes Interesse bieten die Tabellen XI—XVI mit den Daten über die dispersen Systeme der Chloride von Eisen und Chrom in Benzol als Dispersionsmedium. Um sich einen klaren Begriff über die Erscheinungen zu machen, welche in diesen dispersen Systemen auftreten, muß man an die Rolle denken, welche z. B. dem wasserfreien $FeCl_3$ bei organischen Synthesen zukommt, nämlich die eines „Halogenüberträgers" auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Tabelle XI.

Disperse Systeme von Ferrichlorid ($FeCl_3$) in trockenem Benzol.

HCl das Mehrfache des theoretischen Quantums.

Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und W. J. Anossow.

Konzentrationen und Volumina der Lösungen	Verlauf des Aggregationsprozesses
$\frac{M}{100}$ 100 ccm	Während des Durchströmens von HCl wird die dunkelrote Färbung (mit brauner Nuance) der Eisenoleatlösung etwas gelber, und es bildet sich sofort ein Niederschlag. Nach 8 Minuten hat sich der größte Teil des entstandenen Niederschlags abgesetzt; man darf aber diese Erscheinung nicht als eine allgemeine Koagulation betrachten, denn die Lösung bleibt immer noch intensiv gefärbt und behält ihre Opaleszenz. Bei weiterem Durchlassen von HCl klärt sich die Flüssigkeit etwas ab. Im ganzen dauerte das Durchlassen von HCl 13 Minuten. Der Niederschlag haftet fest an den Wänden und am Boden des Gefäßes. Die Niederschlagsbildung hat einen Monat gedauert, wobei sich eine dichte Niederschlagsschicht am Boden angesammelt hat. Zuerst opalesziert die Flüssigkeit, jedoch wird sie immer klarer in dem Grade, wie sich der Niederschlag ausscheidet; dabei bleibt aber die Flüssigkeit immer intensiv gefärbt. Der Niederschlag ist dunkel rötlichbraun.
$\frac{M}{500}$ 100 ccm	Wenn man beim Durchströmen von HCl die Lösung von oben über schwarzem Papier ansieht, kann man im ersten Augenblick die Entstehung eines schwachen grünlichen Schimmers in der dunkelrotgelben Flüssigkeit merken. Dann scheidet sich ein dunkelrotbrauner Niederschlag aus, und die Flüssigkeit verliert merklich an ihrer intensiven Färbung, zumal sie trüber wird. Nach 24 Stunden haftet eine Niederschlagsschicht am Boden; die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist intensiv gefärbt, und es läßt sich noch immer über

schwarzem Papier ein sehr schwaches, grünliches Schimmern bemerken. Nach 17 Tagen ist die Flüssigkeit klar und stark gefärbt.

Bemerkung. Diese Lösung wurde mit besonderer Sorgfalt 2 Monate lang von den geringsten Spuren von Feuchtigkeit in einem Apparate mit Phosphorsäureanhydrid befreit.

Konzentration	Beobachtungen
$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl trübt sich die Lösung und wird allmählich gelb (die rote Farbung des Eisenoleats verschwindet sehr bald). Nach 2 Stunden 35 Minuten lockerer, feinkorniger Niederschlag am Boden. Nach 48 Stunden klare, intensiv gefärbte Flüssigkeit; jedoch ist die Färbung schwächer als bei der Konzentration M/500. Nach einem Monate erscheint die Flüssigkeit deutlich gefärbt; der Niederschlag ist nicht größer geworden.
$\frac{M}{10000}$ 150 ccm	Beim Durchströmen von HCl wird die Lösung etwas gelber. Später wird die Färbung etwas intensiver, und die Flüssigkeit opalesziert. Die Opaleszenz nimmt zu. Nach einem Monat erscheint die Flüssigkeit deutlich gefärbt, jedoch schwächer als bei der Konzentration M/1000; nach einem Monat konnte man keine Bildung von Niederschlag bemerken.

Tabelle XII.

Disperse Systeme von Ferrichlorid in Benzol.

Ca. 30 mg H_2O in 100 ccm Benzol; HCl etwas über das theoretisch erforderliche Quantum.

Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und W. J. Anossow.

Konzentration	Beobachtungen
$\frac{M}{100}$ 100 ccm	Beim Durchstromen von HCl starke Trubung der Flüssigkeit; es scheiden sich sofort bedeutende Mengen von Niederschlag aus, wobei die Flüssigkeit viel an Intensität der Färbung verliert, aber immerhin trübe bleibt. Der Niederschlag ist rötlich-dunkelbräunlich gefärbt, flockenartig und haftet am Boden. Nach 22 Tagen Färbung der Flüssigkeit noch deutlich merkbar; der Niederschlag besteht aus dichten Flocken, welche am Boden haften. Nach 1 Monat keine merklichen Veränderungen.
$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Nach dem Durchströmen von HCl wird die Färbung der Lösung heller. Nach 1 Minute Trübung; nach 7 Minuten (das Mittel aus drei, voneinander unabhängigen Versuchen) flockenartiger Niederschlag in der ganzen Masse der Flüssigkeit und am Boden. Färbung und Struktur des Niederschlags dieselben wie bei der Konzentration M/100. Nach 24 Stunden schwach gelbliche Färbung der Flüssigkeit über dem Niederschlag. Nach 22 Tagen ist die Flüssigkeit kaum gefärbt. Nach 1 Monat keine besonderen Veränderungen
$\frac{M}{10000}$ 200 ccm	Nach dem Durchströmen von HCl wird die Färbung der Lösung heller und gelber. Nach 10 Minuten leichte Trübung. Die Trübung wird stärker und nach 33 Minuten (das Mittel aus zwei, voneinander unabhängigen Versuchen: nach 35 Minuten und nach

30 Minuten) feinster Niederschlag in der ganzen Masse der Flüssigkeit, welcher sich sehr langsam absetzt. Nach 3 Stunden spärlicher Anflug feiner Flocken. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag trübe und deutlich gefärbt. Nach 20 Stunden Niederschlagsschicht größer. Nach 2 Tagen Flüssigkeit noch immer gefärbt und opaleszierend. Nach 3 Tagen Flüssigkeit sehr schwach gefärbt. Nach 10 Tagen ist die Färbung der Flüssigkeit nicht mehr wahrnehmbar Färbung des Niederschlags etwas heller als bei der M/1000-Konzentration.

Tabelle XIII.

Disperse Systeme von Ferrichlorid in Benzol.

Ca. 30 mg H_2O in 100 ccm Benzol. HCl das Mehrfache des theoretischen Quantums. Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und W. J. Anossow.

$\frac{M}{100}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl entsteht sofort eine starke Trübung der Lösung; feinste Teilchen von Niederschlag in der ganzen Masse; die Färbung der Lösung wird immer heller. Der Niederschlag hat zuerst die Form feinkörniger Flocken, jedoch zerfließt er bald in eine halbflüssige, fließende Schicht. Nach 1 Stunde hat sich der Niederschlag abgesetzt; die Flüssigkeit bleibt trübe und gefärbt. Die Intensität der Färbung nimmt allmählich ab, und nach 1 Monat ist die Färbung schon schwächer als bei der Konzentration von M/100 in trockenem Benzol (s. Tabelle XI). Die Farbe des Niederschlags ist annähernd dieselbe wie die Farbe des Niederschlags, welcher aus trockenem Benzol erhalten wurde, doch ist die Nuance verschieden.
$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl wird die Lösung sofort gelb (zitronengelb), und die rötliche Nuance verschwindet; die Lösung opalesziert. Nach 3 Minuten merkliche Trübung. Nach 8 Minuten hat sich ein Niederschlag in der Form von einigen roten Tropfen am Boden gebildet, wobei die Färbung der Flüssigkeit sich etwas verändert hat; es tritt wieder eine bräunliche Nuance hervor (wahrscheinlich durch die dehydratisierende Wirkung des HCl-Überschusses verursacht). Nach 5 Stunden schließen sich den Tropfen ziemlich große Quantitäten eines feinkörnigen Niederschlags an. Nach 48 Stunden ist die Färbung der Flüssigkeit bedeutend schwächer geworden; die Flüssigkeit ist noch trübe. Färbung gelb mit grünlicher Nuance. Nach 1 Monat Färbung der Flüssigkeit noch merkbar.
$\frac{M}{10000}$ 150 ccm	Beim Durchströmen von HCl wird die Lösung zitronengelb mit grünlicher Nuance. Die Opaleszenz geht bald in Trübung über. Nach 1 Stunde 30 Minuten feinste Niederschlagsteilchen in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Nach 4 Stunden Niederschlagsschicht am am Boden; Färbung hellgelb mit grünlicher Nuance. Die Oberfläche der Niederschlagsschicht sieht wie Chagrinleder aus. Nach 1 Monat wird die Färbung der Lösung so schwach, daß man sie kaum merken kann.

Tabelle XIV.

Disperse Systeme von Chromichlorid ($CrCl_3$) in trockenem Benzol.

HCl das Mehrfache des theoretischen Quantums.

Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und N. J. Morosow.

$\frac{M}{100}$ 100 ccm	Färbung der Chromoleatlösung in trockenem Benzol violett (die gewöhnliche Färbung der Chromsalze). Nach dem Durchströmen von HCl wird die Lösung grasgrün. Die Lösung ist durchsichtig; keine merkbare Opaleszenz. Nach 25 Minuten war die Farbe oliv-grün. Nach 1 Stunde: Färbung oliv. Nach 12 Stunden keine merklichen Veränderungen. Nach 20 Stunden: Färbung dunkeloliv, fast bräunlich. Nach 48 Stunden ist die Lösung braun gefärbt und durchsichtig. Nach 1 Monat und 1 Woche keine besonderen Veränderungen. Kein Niederschlag.
$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Vor dem Durchströmen von HCl war die Lösung violett gefärbt mit einer schwachen grünlichen Nuance. Beim Durchströmen von HCl wird die Lösung grüner. Nach 6 Minuten deutlich grüne Färbung, welche mit der Zeit intensiver wird. Nach 20 Stunden: Färbung der Lösung olivgelb. Nach 36 Stunden nimmt die Färbung der Lösung eine hellbraune Nuance an. Nach 1 Monat und 1 Woche keine merklichen Veränderungen. Kein Niederschlag.
$\frac{M}{10000}$ 200 ccm	Vor dem Durchströmen von HCl schwach violette Färbung mit leichter grünlicher Nuance. Beim Durchströmen von HCl wird die Färbung grünlicher. Nach 20 Stunden sehr schwache gelbe Färbung. Nach 1 Monat und 1 Woche keine merklichen Veränderungen. Kein Niederschlag.

Tabelle XV.

Disperse Systeme von Chromichlorid in Benzol.

Ca. 30 mg H_2O in 100 ccm Benzol; HCl fast genau das theoretische Quantum (etwas mehr).

Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und N. J. Morosow.

$\frac{M}{100}$ 100 ccm	Vor dem Durchströmen von HCl war die Flüssigkeit violett mit grünlicher Nuance. Nach dem Durchströmen von HCl wurde die Lösung etwas grüner, wobei sie klar geblieben ist. Nach 5 Stunden leichte Trübung. Nach 2 Stunden spärlicher Anflug eines grünlichen Niederschlags. Nach 26 Stunden ist der ganze Boden mit feinem Niederschlagsanflug bedeckt; die Flüssigkeit ist olivgrün gefärbt. Nach 48 Stunden ist die Flüssigkeit noch etwas trübe; etwas mehr Niederschlag. Nach 12 Tagen ist die Lösung klar und olivgrün gefärbt, und am Boden befindet sich eine feine Schicht eines grünlichen Niederschlages.

$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl keine Veränderungen der Farbe zu bemerken. Nach 25 Minuten tritt eine grünliche Nuance auf. Nach 5 Stunden Färbung vollkommen grün. Klare, grüne Lösung. Kein Niederschlag. Nach 10 Tagen keine merklichen Veränderungen. Kein Niederschlag.
$\frac{M}{10000}$ 100 ccm	Erst 24 Stunden nach dem Durchströmen von HCl tritt eine grüne Nuance der Färbung der Lösung hervor. Nach 240 Stunden keine merklichen Veränderungen. Kein Niederschlag.

Tabelle XVI.

Disperse Systeme von Chromichlorid in Benzol.

Ca. 30 mg H_2O in 100 ccm Benzol; HCl das Mehrfache des theoretischen Quantums.

Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und N. J. Morosow.

$\frac{M}{100}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl wurde die Lösung grün. Nach 2 Stunden Opaleszenz. Nach 5 Stunden geht die Opaleszenz in Trübung über. Nach 7 Stunden und 10 Minuten feinste Teilchen in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Nach 18 Stunden fest am Boden haftende Schicht eines grünlichgelben Niederschlags. Die Flüssigkeit wurde nach 72 Stunden ganz klar, jedoch immer noch etwas gelb gefärbt.
$\frac{M}{1000}$ 100 ccm	Beim Durchströmen von HCl wird die Lösung grün mit einer schwachen Opaleszenz. Nach 4 Stunden etwas stärkere Opaleszenz. Nach 6½ Stunden spärliche Mengen feinster Niederschlagsteilchen im Inneren der Flüssigkeit. Nach 15 Stunden grellgrüner, schimmelartiger Niederschlag am Boden; die Flüssigkeit ist farblos und klar. Nach 5 Tagen hat sich der Niederschlag in Tropfen gesammelt.
$\frac{M}{10000}$ 200 ccm	Beim Durchströmen von HCl entsteht sofort eine milchigweiße Opaleszenz. Die Lösung ist durchscheinend, grünlichbläulich. Nach 2 Stunden und 40 Minuten eine Schicht feinster Tröpfchen am Boden; die Flüssigkeit ist noch stark trübe. Nach 5 Stunden und 40 Minuten Niederschlag am Boden, die obere Schicht der Flüssigkeit hat sich abgeklärt. Nach 20 Stunden ist die Flüssigkeit klar und farblos. Der Niederschlag ist anfänglich so hoch dispers, daß er milchigweiß erscheint. Nach 5 Tagen wird der Niederschlag mehr grobdispers und hat schon eine schwachgrüne Färbung angenommen.

Bemerkung. Man muß bedenken, daß das Verhältnis der Menge von H_2O zu der Menge von $CrCl_3$ bei sinkenden Konzentrationen der Lösungen steigt.

Ich möchte auf die Daten der Tabellen, welche sich z. B. auf Chromichlorid beziehen, hinweisen (das Ferrichlorid verhält sich analog, nur kann man beim Chromichlorid die sich in diesen

Lösungen abspielenden Prozesse besser an den Veränderungen der Färbungen verfolgen).

Wir haben hier ein zusammengesetztes, physikalisch-chemisches System: im Benzol als Dispersionsmedium sind im allgemeinen außer dem entstehenden $CrCl_3$ noch ein Überschuß von Chlorwasserstoff und Wasser vorhanden. Wenn das HCl-Gas in großem Überschusse durch die Chromoleatlösung in feuchtem Benzol gelassen wird, so tritt der Chlorwasserstoff nicht nur mit dem Oleat in Reaktion, sondern entzieht auch dem Benzol das Wasser (trocknet dieses); wenn die Konzentration des Chromoleats nicht allzu klein gewesen war, z. B. M/100 (s. Tabelle XVI), so bleibt ein Teil der dispersen Teilchen von $CrCl_3$ — infolge der trocknenden Wirkung des HCl — in dehydratisiertem Zustande; in diesem Zustande zeigt das $CrCl_3$ eine ausgesprochene heterochemische Anziehung zu den Molekülen des C_6H_6, wie wir weiter sehen werden. Doch gibt der größte Teil des $CrCl_3$ emulsoide Teilchen von der Zusammensetzung $[x CrCl_3 + y H_2O + z HCl]$[1]) von grüner Farbe. Infolge der heterochemischen Aktivität des dehydratisierten Chromchlorids wie des $CrCl_3 \cdot x H_2O$ „in statu nascendi" dem Benzol gegenüber bleibt die Lösung nach dem Ausscheiden des Niederschlags gelb; da aber dieser gelbe Stoff teilweise mit in den Niederschlag aufgenommen wird, so erhält auch der Niederschlag die grüngelbliche Farbe, welche in den mitgeteilten Tabellen angegeben wurde.

Bei schwächeren Konzentrationen wie z. B. M/1000 bleiben fast gar keine dehydratisierten $CrCl_3$-Teilchen übrig, weshalb auch ein grüner, emulsoider Niederschlag ausgeschieden wird, und die Lösung nach vollendetem Niederschlagen praktisch wasserklar erscheint.

Bei einer noch schwächeren Konzentration (M/10000) verläuft der Prozeß auf ganz dieselbe Weise; es ist nicht schwer zu begreifen, warum in diesem Falle die Ausscheidung des Niederschlags schneller vor sich geht als bei M/1000, wenn man beachtet, daß das Verhältnis der Wasser- und der Chlorwasserstoffmenge, welche sich im Benzol befindet, zu der Menge des entstehenden $CrCl_3$ bei M/10000 größer ist als bei M/1000, und daß das $CrCl_3$ in Gegenwart von HCl eine sehr hohe Zahl von Wassermolekülen an-

---

[1]) Um die Formel zu vereinfachen, lasse ich die Benzolmoleküle und Oleinsäuremoleküle außer Betracht, was durchaus zulässig ist; denn das Benzol und die Oleinsäure sind kaum in Wasser löslich.

zunehmen imstande ist. Es gibt z. B. ein Kristallhydrat mit $13 H_2O$, welches bei dem Durchströmen von HCl durch eine gesättigte, wässerige $CrCl_3$-Lösung bei Zimmertemperatur erhalten wird (Recoura). Diese Eigenschaft (die Fähigkeit, schon bei Zimmertemperatur mehr Wassermoleküle als die anderen Chloride anzunehmen) spielt wahrscheinlich dabei die entscheidende Rolle; denn bei anderen Chloriden kann man diese Abnormität d. h. den schnelleren Verlauf des Niederschlagens bei abnehmender Konzentration nicht beobachten.

Wenn wir jetzt zur Untersuchung des Niederschlagens von Chromichlorid in feuchtem Benzol, aber ohne Überschuß von HCl-Gas (s. Tabelle XV) übergehen, so werden wir sehen, daß in diesem Falle der Niederschlagsprozeß des Chromichlorids anders verläuft als bei überschüssigem HCl. Natürlich tritt HCl in den ersten Momenten des Durchströmens von HCl-Gas einerseits mit dem Chromoleat in Reaktion und entzieht andererseits dem Benzol das Wasser; da aber die Lösung während des Durchströmens des HCl-Gases durchgemischt wurde, so mußte der gesamte Chlorwasserstoff mit dem Chromoleat durchreagieren, und das gesamte Wasser mußte folglich für die Hydratation des $CrCl_3$ Verwendung finden. Jedoch bilden sich in den ersten Momenten auch dehydratisierte Teilchen von $CrCl_3$, und diese Teilchen binden sich heterochemisch mit den Benzolmolekülen, wonach sie sich hydratisieren; selbstredend zeigen die Teilchen, die sich ursprünglich in hydratisiertem Zustande gebildet haben, auch dasselbe Streben, „in statu nascendi" sich mit den Benzolmolekülen zu verbinden.

In dem Falle, den wir jetzt untersuchen, bilden sich keine flüssigen Teilchen von der Zusammensetzung ($x CrCl_3 + y H_2O + z HCl$) (allerdings nur vorübergehend), deren Wassergehalt die heterochemische Anziehung zwischen $CrCl_3$ und C_6H_6 paralysiert; dagegen bilden sich feste Teilchen ($CrCl_3 \cdot x H_2O$), welche sich im Dispersionsmedium kraft der heterochemischen Wirkung der Benzolmoleküle, welche diese Teilchen umgeben (in statu nascendi des $CrCl_3 \cdot x H_2O$), erhalten.

Aus der Tabelle XV geht hervor, daß bei den Konzentrationen von M/1000 und M/10000 auch nach 240 Stunden sich kein Niederschlag gebildet hat, und daß bei der Konzentration M/100 nur ein Teil des Niederschlags ausgeschieden wurde.

Die Tatsache, daß die Farbe der Lösungen nach dem Durchströmen von HCl sich anfangs kaum ändert (die violette Farbe wird

eventuell nur um eine Spur grünlicher), ist ein Zeichen der Entstehung von hydratisierten Chromichloridteilchen in den ersten Momenten, welche später mit dem Benzol langsam in Reaktion treten, was durch die langsame Veränderung der Farbe in olivgrün illustriert wird.

Wenn wir uns jetzt der Tabelle XIV über Chromichlorid zuwenden, nämlich zu dem Falle der Ausführung der Reaktion in trockenem Benzol bei einem Überschusse von HCl, so werden wir aus den Versuchsresultaten sehen, daß die heterochemische Wirkung der C_6H_6-Moleküle auf das dehydratisierte Chromichlorid so stark ist, daß auch bei der Konzentration M/100 kein Niederschlag gebildet wird, selbst wenn die Lösung 1 Monat und 1 Woche gestanden hat[1]).

Der Farbenumschlag der Lösungen von grasgrün zu braun (Konzentration M/100) ist eine Andeutung der langsam verlaufenden Prozesse zwischen dem Benzol und dem Chromichlorid.

Durch den Vergleich der Versuche an Chromichlorid mit den entsprechenden Versuchen an Ferrichlorid (s. Tabellen) muß man zu dem Schlusse gelangen, daß das $CrCl_3$ von dem Benzol fester in Lösung gehalten wird als das $FeCl_3$.

Die mitgeteilten Versuche sprechen deutlich dafür, daß das $CrCl_3$ bei hohen Dispersitätsgraden mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen in Reaktion tritt, was nicht nur für einen Dispersoidologen, sondern auch für einen Organiker von wesentlichem Interesse ist[2]).

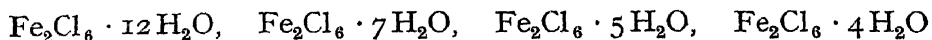
Es wurden drei, sich voneinander scharf unterscheidende Fälle des Niederschlagens von Chromichlorid resp. Ferrichlorid mitgeteilt. Indem man die relativen Mengen von H_2O und HCl stufenweise in engeren Grenzen verändert, kann man natürlich disperse Systeme erhalten, die zwischenliegende Eigenschaften haben werden.

Wenn man sich erinnert, daß das $FeCl_3$ die folgende Reihe von Verbindungen gibt[3]):

---

[1]) Leider bin ich nicht in der Lage, über das weitere Verhalten der Lösungen etwas zu sagen; denn die Resultate der weiteren Beobachtungen befinden sich entweder in meinem Laboratorium in St. Petersburg, oder sie sind im Besitze meines Mitarbeiters W. J. Anossow; es ist mir aber bisher nicht gelungen, mit ihm in Korrespondenz zu treten.

[2]) Über analoge Erscheinungen für $MgCl_2$, $CdCl_2$ und $ZnCl_2$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen P. P. v. Weimarn und N. J. Morosow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **48**, 1061 (1916).

[3]) Siehe E. Müller, Das Eisen usw. (l. c.) 261, 371.

$Fe_2Cl_6 \cdot 12 H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7 H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 5 H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 4 H_2O$
und

$Fe_2Cl_6 \cdot 2 HCl \cdot 4 H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 2 HCl \cdot 8 H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 2 HCl \cdot 12 H_2O$,
und daß andere Chloride auch entsprechende Verbindungen geben, so kann man sich einen Begriff von der Mannigfaltigkeit der dispersen Systeme machen, welche man für die in Betracht gezogenen Fälle erhalten kann.

Es wäre von hohem Interesse, die dispersoide Synthese der Chloride sowie der Bromide und der Jodide[1]) der Metalle in aromatischen Kohlenwasserstoffen, besonders des Ferrichlorids und des Chromichlorids bei niedrigen und bei sehr niedrigen Temperaturen zu untersuchen[4]). Diese Untersuchung würde nicht nur im Sinne der Mannigfaltigkeit der entstehenden Verbindungen von hohem Werte sein, sondern vor allen Dingen im Sinne der Erkenntnis der Dynamik und der Kinetik der dispersen Systeme, die wahren Lösungen nicht ausgeschlossen[2]). Es ist a priori klar, daß unter Berücksichtigung des Einflusses der Temperaturerniedrigung auf den Verlauf der Reaktionen die dispersoide Synthese der Chloride von Chrom und Eisen z. B. in Toluol bei Temperaturen zwischen 0 und —90° C die Möglichkeit geben wird, die Erscheinung der heterochemischen Anziehung zwischen den Molekülen des Toluols und der des wasserfreien $CrCl_3$ und $FeCl_3$ zu regulieren und dispersoide Lösungen von verschiedenen Stabilitätsgraden herzustellen einschließlich der Systeme, welche bei höheren Temperaturen z. B. bei Zimmertemperatur erhalten werden und den wahren Lösungen nahestehen, wenn nicht identisch sind.

Meine Herren, im Laufe des Vortrags sind vor Ihren Augen dispersoide Lösungen von den verschiedensten Stoffen, Lösungen von den verschiedensten Stabilitäten vorübergezogen. Wir haben

---

[1]) Zusammen mit J. B. Kahan habe ich einige Versuche mit der kolloiden Synthese von $CuBr_2$ und CuJ_2 ausgeführt. Eine suspensoide $CuBr_2$-Lösung hat z. B. eine dunkelkaffeebraune Färbung mit einem violetten Schimmer; eine emulsoide Lösung mit dispersen Teilchen $[x CuBr_2 + y H_2O + z HBr_2]$ hat eine prächtige rosaviolette Färbung. Bei einer Kapillaranalyse (Sahlbomsche Methode) verhalten sich beide Lösungen wie positive Kolloide.

[2]) Es wurden auch einige Versuche bei niedrigen Temperaturen ausgeführt. So geben z. B. nach den Versuchen von N. J. Morosow frisch angefertigte, rosa gefärbte Kobaltoleatlösungen in Toluol bei dem Durchlassen von HCl bei —80° C grüne Lösungen und grüne Niederschläge, welche beim Erwärmen und teilweisem Entfernen von HCl blau werden.

gesehen, daß die dispersoiden Lösungen in Medien, welche von den üblichen Standpunkten betrachtet, den dispersen Phasen gegenüber ganz indifferent sind, nur bei sehr schwachen Konzentrationen ca. M/100000 und bei noch schwächeren gewissermaßen beständig sind. Wir haben aber auch gesehen, daß die verschiedenen Dispergatoren die Stabilität der dispersoiden Lösungen in verschiedenen Graden erhöhten (begünstigten), indem sie ihren Einfluß auf die dynamischen und kinetischen Verhältnisse zwischen Dispersionsmedien und dispersen Phasen ausübten, wobei sie zuweilen die Möglichkeit boten, diese dispersoiden Lösungen auch bei Konzentrationen herzustellen, die fast um das Tausendfache höher waren als in den oben erwähnten indifferenten Medien.

Der zweite Vortrag ist der Aufstellung der Entstehungsbedingungen der dispersoiden Lösungen von hohen Konzentrationen und zugleich von beträchtlicher Beständigkeit gewidmet; in dem vorliegenden Vortrage ergibt sich die andere Frage, nämlich nach den Grenzkonzentrationen der dispersoiden Lösungen, bei welcher dieselben ihre Beständigkeit noch beibehalten, wenn die dispersoide Synthese in solchen Dispersionsmedien ausgeführt wird, deren Eigenschaften sich wirklich der absoluten Indifferenz den dispersen Phasen gegenüber nähern. Diese Frage wollen wir jetzt erörtern.

Doch bevor dazu übergegangen werden soll, sei eine Darstellung der Geräte gegeben, welche für die dispersoide Synthese der Metallchloride in aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendet wurden.

Die Apparate Fig. 1, 2 und 4 wurden nach meinen Zeichnungen in den Glasblasewerkstätten von Eberhardt und von Orlow in St. Petersburg ausgeführt; den Apparat Fig. 3 habe ich bei der Firma C. Reichert in Wien bestellt, wobei die genannte Firma den Apparat mit größter Sorgfalt gebaut hat.

Der Apparat Fig. 1 wurde für die dispersoide Synthese gebraucht; in das Schälchen b, welches sich leicht herausnehmen läßt, wurde Phosphorsäureanhydrid für das Trocknen der aroma-

---

[1]) Die Untersuchung der dispersoidologischen Synthese der Chloride, Bromide und Jodide der Metalle in Xylol und Toluol bei niedrigen und bei sehr niedrigen (z. B. —90° C) Temperaturen lag in dem allgemeinen Plan meiner Untersuchungen, den ich mit meinen Mitarbeitern auszuführen gedachte, doch konnten ich und meine Mitarbeiter bis Ende 1916 nur die Untersuchungen bei Zimmertemperatur und hauptsächlich für Chloride zu Ende bringen. Seit 1916 wurde unsere Arbeit aus Gründen, die von uns ganz unabhängig waren, unterbrochen.

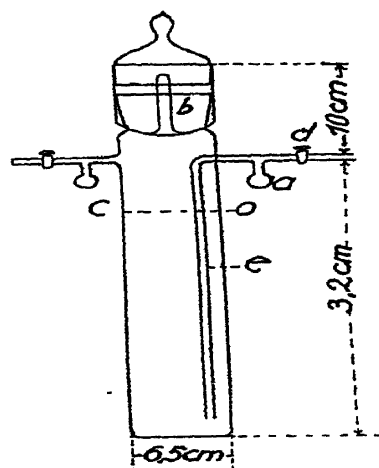



Fig. 1.

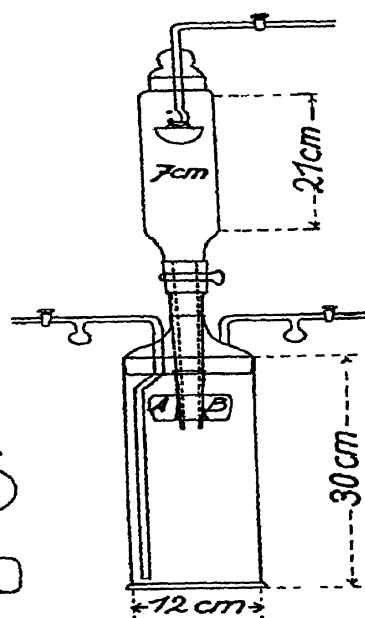



Fig. 2.

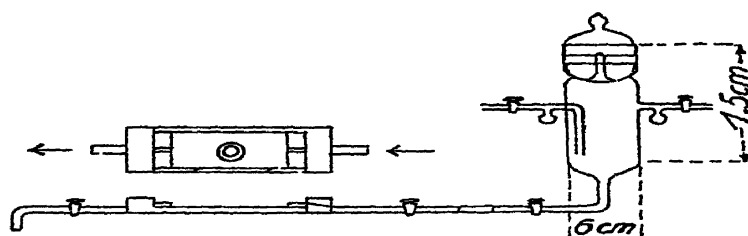



Fig. 3.

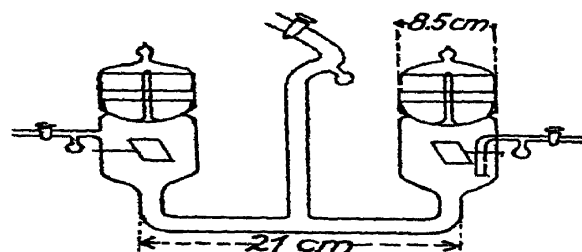



Fig. 4.

tischen Kohlenwasserstoffe oder der in diesen Kohlenwasserstoffen gelösten Oleate hineingebracht.

Das Gefäß Fig. 2 wurde für die Untersuchung der Dispergation der Niederschläge in aromatischen Kohlenwasserstoffen gebraucht.

Auf Fig. 3 ist ein Apparat für die Ausführung der ultramikroskopischen Untersuchungen während des Durchlassens z. B. von HCl-Gas durch eine Oleatlösung und für die Untersuchung der Veränderungen des Dispersitätsgrades dieser Lösungen im Laufe der Zeit abgebildet.

Fig. 4 stellt ein Gefäß für die Ausführung der Elektrophorese dar.

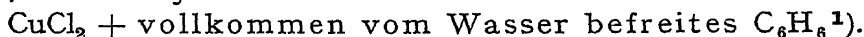
Alle Dimensionen sind auf den Zeichnungen angegeben, so daß es keiner weiteren Erläuterungen bedarf, um sich einen Begriff von der Einrichtung dieser Apparate zu machen.

Es sei bemerkt, daß sich an keinem dieser Apparate Kautschukverschlüsse befinden; die Apparate wurden ausschließlich aus dem besten Glas angefertigt.

Nach Darstellung dieser Zeichnungen kann jeder die hier beschriebenen Versuche wiederholen.

§ 33. Über die Grenzen der Konzentrationen, innerhalb deren die Existenz dispersoider Lösungen in vollkommen indifferenten Dispersionsmedien möglich ist. Das Grundgesetz der Stabilität dispersoider Lösungen. Ionen und elektrische Ladungen.

Das disperse System, an dem sich die Frage über die Grenzkonzentration einer dispersoiden Lösung in einem Dispersionsmedium, welches der vollkommenen Indifferenz der dispersen Phase gegenüber am nächsten steht, am bequemsten behandeln läßt, ist das System:

$CuCl_2$ + vollkommen vom Wasser befreites C_6H_6[1]).

[1]) Zum erstenmal wurde das kolloide Kupferchlorid in Form kolloider Niederschläge im Jahre 1905 erhalten (P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **38**, 263 (1906)); nachdem qualitativ der Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Niederschlagsform des $CuCl_2$ (s. P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **2**, 304 (1908)) studiert worden war, wurde zusammen mit meinen Assistenten J. B. Kahan das System $C_6H_6 + CuCl_2$ sehr genau quantitativ untersucht. Die Resultate unserer Arbeit wurden der Russischen Chemischen Gesellschaft am 4. März 1910 mitgeteilt (Journ. d. Russ. Chem. Ges. **42**, 372 (1910)); ein ausführlicher Artikel wurde dem Rate des St. Petersburger Berginstituts am 17. Sept. 1912 vorgetragen und in dem Märzhefte 1913 d. Nachr. d. St. Petersb. Berginstit. **4**, 75—96 (1913) veröffentlicht.

Es ist aus den Tabellen über die dispersoide Synthese von $CuCl_2$ in Benzol bereits bekannt, daß das im Benzol enthaltene Wasser stark auf die Zusammensetzung wie auch auf den Aggregatzustand der dispersen Teilchen und deren Verhalten im Laufe der Zeit wirkt.

In dieser Tabelle habe ich einige von unseren Versuchen über den Einfluß der Trocknungsdauer der Lösungen von Kupferoleat in Benzol auf den Verlauf der dispersoiden Aggregation von $CuCl_2$ zusammengestellt. Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, daß bei starkem (langem) Trocknen der Kupferoleatlösungen in Benzol die Stabilität der dispersoiden Lösungen von $CuCl_2$ bei der Konzentration M/10000 sich um das 10fache vermindert hat, aber bei der Konzentration M/20000 nur um das 5fache. Durch das Trocknen ist auch die Farbe des Niederschlags deutlich beeinflußt worden, sie ist nämlich bedeutend dunkler geworden.

Es soll nicht behauptet werden, daß in den soeben beschriebenen Versuchen das im Benzol enthaltene Wasser wirklich gänzlich entfernt wurde; denn ich weiß aus Erfahrung, mit welchen Schwierigkeiten die kleinsten Spuren eines gelösten Stoffes sich aus den Lösungen entfernen lassen. Doch stimmen die oben angeführten und auch andere analoge Versuche insofern überein, als in Dispersionsmedien, welche der „absoluten“ Indifferenz den dispersen Phasen gegenüber nahekommen, dispersoide Lösungen nur bei Konzentrationen von ca. M/1000000 oder sogar schwächeren[1]) merklich lange Zeit existieren können. (Tabelle siehe nächste Seite.)

Dispersoide, gallertartige Niederschläge existieren dagegen in derartigen Medien sehr lange Zeit.

Da es in der Natur keine „absolut“ indifferenten Medien und keine „absolut“ unlöslichen Stoffe gibt, könnte man allerdings durch eine Extrapolation zu der Schlußfolgerung kommen, daß eine dispersoide Lösung überhaupt bei keiner Konzentration, auch bei der denkbar schwächsten, in „absolut“ indifferenten Medien existenzfähig ist. Eine derartige Schlußfolgerung würde aber für die dispersoide Synthese durch Aggregation aus äußerst verdünnten Molekular- und Atomzuständen durchaus irrtümlich sein. Das läßt sich auch sehr leicht

---

[1]) Es handelt sich hier um die Konzentration bei unmittelbarer Herstellung einer dispersoiden Lösung durch irgendeine Reaktion, aber nicht um die Konzentration, welche im weiteren durch Konzentrieren (z. B. durch Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels) der dispersoiden Lösung erhalten werden kann.

Einfluß der Trocknungsdauer auf die Stabilität der dispersoiden Lösungen von Kupferchlorid.

HCl im Überschuß.

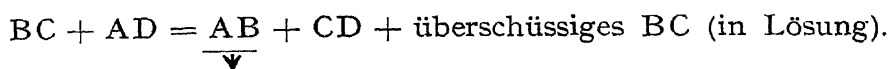
Nach Versuchen von P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan.

<table>
<tr><td colspan="2">Trockenheitsgrad nimmt zu
←</td><td colspan="2">Trockenheitsgrad nimmt zu
←</td></tr>
<tr><td colspan="2">Volumen 500 ccm Konzentration M/20000.</td><td colspan="2">Volumen 500 ccm Konzentration M/10000.</td></tr>
<tr><td>Trocknung 3 Wochen</td><td>Trocknung 5 Tage</td><td>Trocknung 3 Wochen</td><td>Trocknung 5 Tage</td></tr>
<tr><td>Färbung im durchfallenden Lichte hellgelb, doch dunkler als im vorhergehenden Versuche; nach 24 Minuten ist die ganze Lösung schon mit feinsten Flocken gefüllt. Niederschlag schwarzbraun.</td><td>Färbung im durchfallenden Lichte hellgelb. Nach 2 Stunden erscheinen die ersten feinsten Flocken am Boden, doch ist die Flüssigkeit über den Flocken homogen gelb und enthält keine merklichen Teilchen. Niederschlag dunkelbraun.</td><td>Färbung im durchfallenden Lichte hellgelb, doch dunkler als in dem vorhergehenden Falle. Nach 5 Minuten zahlreiche, feine Flocken in der ganzen Masse der Flüssigkeit. Niederschlag schwarzbraun.</td><td>Färbung im durchfallenden Lichte hellgelb. Nach 50 Minuten feinste, einzeln stehende Flocken, doch ist die Flüssigkeit über diesen Flocken homogen gelb gefärbt, und es sind keine Teilchen zu bemerken. Nach 3 Stunden 40 Minuten zahlreiche kleine Flocken in der ganzen Masse der Lösung. Niederschlag dunkelbraun.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Stabilitätsgrad nimmt ab
←</td><td colspan="2">Stabilitätsgrad nimmt ab
←</td></tr>
</table>

Bemerkung. Die Lösungen wurden zuerst in einem einzigen Gefäß angefertigt und alsdann in zwei Gefäße gegossen, welche Schälchen mit frisch angefertigtem Phosphorsäureanhydrit enthielten; dadurch wurde die Möglichkeit eines Fehlers bei der Bestimmung der Konzentration der Lösungen vermieden.

theoretisch erklären. Stellen wir uns den folgenden idealen Fall vor: nehmen wir an, daß in einem Dispersionsmedium, welches dem Stoffe AB gegenüber „absolut" indifferent ist, eine große Menge der Reaktionskomponente BC aufgelöst ist, und daß man dieser Lösung z. B. das gleiche Volumen einer äußerst verdünnten Lösung der zweiten Reaktionskomponente AD in

demselben Medium beigefügt hat, d. h. daß die Reaktion nach dem folgenden Schema verläuft:

$$BC + AD = \underset{\downarrow}{\overline{AB}} + CD + \text{überschüssiges } BC \text{ (in Lösung).}$$

Nehmen wir ferner an (wir betrachten ja einen theoretischen, idealen Fall), daß sowohl der Überschuß der Komponente BC als auch das zweite Reaktionsprodukt CD dem Stoffe AB gegenüber absolut indifferent sind, und daß der Stoff AB in dem von uns gewählten Dispersionsmedium in Anwesenheit von BC und CD absolut unlöslich ist; schließlich nehmen wir an, daß die Löslichkeit des Stoffes von seiner Korngröße unabhängig ist. Da die im Dispersionsmittel befindliche Menge des Stoffes BC laut den von uns aufgestellten Bedingungen sehr groß ist, so werden die Moleküle AD, auch nachdem wir die stark verdünnte Lösung der Komponente AD beigefügt haben (wir nehmen an, daß sich die Bildungsreaktion der Moleküle AB praktisch momentan vollzieht), sehr bald den Molekülen BC begegnen und Moleküle AB bilden. Es ist einleuchtend, daß, wenn die Moleküle AB (bei sehr starker Verdünnung) voneinander durch große Intervalle getrennt sind, nach den Gesetzen der kinetischen Molekulartheorie und auch auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung sehr große Zeiträume verlaufen werden, bis diese Moleküle einander getroffen und gröberdisperse Teilchen gebildet haben. Die Konzentration dieser gröberdispersen Teilchen ist noch kleiner als die der Moleküle, die Teilchen sind auch weniger beweglich, was wieder einen sehr großen Zeitaufwand für die Verbindung dieser dispersen Teilchen in noch gröberdisperse beansprucht.

Es ist leicht zu verstehen, daß, wenn sich AB-Moleküle in spärlicher Menge bei sehr starker Verdünnung gebildet haben, das einzige disperse Teilchen, welches als Resultat der Kondensation aller Moleküle entstanden ist, noch ultramikroskopisch unsichtbar sein kann.

Aus dieser theoretischen Analyse geht deutlich hervor, daß die dispersoiden Lösungen in absolut indifferenten Medien bei genügend großer Verdünnung nicht nur eine sehr lange Existenzdauer haben können, sondern daß auch bei äußerst starken Verdünnungen dispersoide Lösungen von so hohem Dispersitätsgrade und Stabilitätsgrade entstehen, daß sie schon praktisch von den wahren Lösungen nicht zu unterscheiden sind,

obgleich angenommen wurde, daß der Stoff AB in dem gegebenen Dispersionsmedium absolut unlöslich ist. Die realen dispersen Systeme können diesem idealen, theoretischen Falle nur mehr oder weniger nahekommen.

Diese Schlußfolgerung ist von wesentlicher Bedeutung; denn sie sagt aus, daß die Gewinnung sehr stabiler dispersoider Lösungen in praktisch absolut indifferenten Medien bei äußerst großen Verdünnungen durchaus möglich ist. Diese äußerst verdünnten dispersoiden Lösungen sind nicht nur von theoretischem Interesse, sondern haben auch einen praktischen Wert: z. B. für medizinische Zwecke, für die Herstellung dispersoider Lösungen stark wirkender Gifte usw. Diese dispersoiden Lösungen sind von dem theoretischen Standpunkte aus betrachtet insofern interessant, als sie, wie aus dem zweiten Vortrage hervorgehen wird, viele Eigenschaften der sog. „idealen“ wahren Lösungen haben.

Der schwedische Dispersoidologe The Svedberg hatte sich vor vielen Jahren mit der Frage nach der Stabilität dispersoider Lösungen befaßt, welche in indifferenten Medien mit geringen dielektrischen Konstanten durch elektrische Zerstäubung erhalten werden. In seiner in vielen Beziehungen wertvollen Monographie: „Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen“ (Upsala 1907) ist The Svedberg zu dem Schlusse der Nichtexistenzfähigkeit kolloider Lösungen eines Metalls mit geringem Lösungsdruck in einem Medium von kleinem Ionisationsvermögen gekommen.

Diese Schlußfolgerung von Svedberg steht im Widerspruch zu der Schlußfolgerung, die ich Ihnen soeben mitgeteilt habe. Der Widerspruch ist aber in Wirklichkeit nur scheinbar. Es ist leicht zu verstehen, daß bei der Funkenentladung zwischen den zu dispergierenden Stückchen von Platin (Svedberg hatte die elektrische Dispergation des Platins in absolutem Äthyläther untersucht) in deren Nähe dispersoide Lösungen in einer relativ hohen Konzentration (mit der von mir angegebenen Grenzkonzentration verglichen) sich bilden, welche natürlich in dem indifferenten Medium koagulieren müssen.

Ob nun die Svedbergsche Methode in dem Sinne vervollkommnet werden kann, daß sich anfangs äußerst verdünnte, fast molekulardisperse Lösungen bilden oder nicht, ist eine Frage, die außerhalb der Grenzen dieses Vortrags liegt.

Wollen wir uns nun bei den höchst interessanten und für die Stabilitätstheorie der dispersoiden Lösungen höchst wichtigen

Untersuchungen von Th. Svedberg (l. c.) über dispersoide Lösungen von Platin in Äther etwas länger aufhalten.

Dieser Forscher hat nachgewiesen, daß

1. kleine Zusätze zu dem absoluten Äther die dispersoiden Platinlösungen bei höheren Temperaturen existenzfähiger machen, als sie es ohne diese Zusätze sind;
2. bei größeren Zusätzen (z. B. von Alkohol) die Stabilität erniedrigt wird;
3. die Lösung um so weniger stabil ist, je höher die Konzentration des Platins in der dispersoiden Lösung ist;
4. sinkende Temperatur die Stabilität befördert, und daß
5. in ganz reinem absoluten Äther die dispersoide Platinlösung auch bei —80° C nicht stabil ist.

Svedberg betont mit besonderer Nachdrücklichkeit, daß seine Schlußfolgerung über die Nichtexistenzfähigkeit der dispersoiden Lösungen in indifferenten Medien nur unter der Voraussetzung gilt, daß „das Medium nur ein möglichst geringes Ionisationsvermögen besitzen und überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen wenig reaktionsfähig sein soll".

Auf Grund der Versuche über die dispersoide Synthese muß ich folgende Schlüsse über die Stabilität der dispersoiden Lösungen ziehen.

I. Unabhängig von der dielektrischen Konstante der Dispersionsmedien ist es nach der Aggregationsmethode durchaus[1]) (durch praktisch momentane Reaktionen) möglich, eine dispersoide Lösung eines beliebigen Stoffes von äußerst kleiner Konzentration in Dispersionsmedien, welche diesem Stoffe gegenüber praktisch vollkommen indifferent sind, zu erhalten.

Dieser Schluß ist auf meine Versuche mit Medien wie Wasser, Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen gegründet.

II. Unabhängig von der dielektrischen Konstante der Medien ist es unmöglich, in praktisch vollkommen indifferenten Medien dispersoide Lösungen von irgendwelchen größeren Konzentrationen (z. B. M/50—M/100) zu erhalten, wenn in diese Medien keine Dispergatoren eingeführt wurden.

III. Indem die Temperaturerniedrigung die chemischen (Solvatation, solvatisierte komplexe Verbindungen) Bindungs-

---

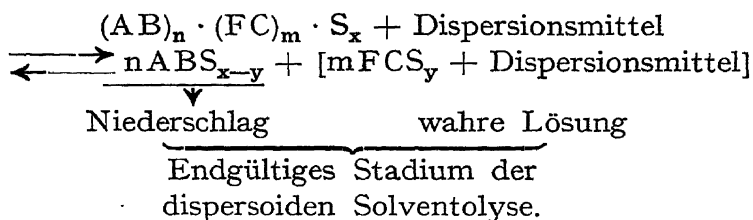
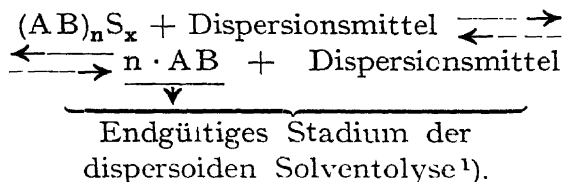
[1]) Auch nach meiner mechanischen Dispersationsmethode (s. unten § 34) und anderen ihr ähnlichen Methoden.

kräfte verstärkt, fördert sie die Stabilität der dispersoiden Lösungen nur bis zu einem gewissen Grade; bei weiterer Verstärkung der erwähnten Bindungskräfte durch Sinken der Temperatur wird sich die Stabilität vermindern.

IV. Die Stabilität der dispersoiden Lösungen ist durch dynamische und kinetische Prozesse bedingt, welche man unter dem allgemeinen Ausdrucke „dispersoide Solventolyse" zusammenfassen und durch folgende Schemata ausdrücken kann (S sei das chemische Symbol der Moleküle des Dispersionsmediums):

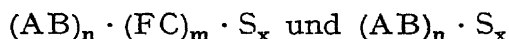
$$(AB)_n \cdot (FC)_m \cdot S_x + \text{Dispersionsmittel}$$
$$\rightleftarrows \underline{nABS_{x-y}} + [mFCS_y + \text{Dispersionsmittel}]$$
$$\downarrow$$
$$\underbrace{\text{Niederschlag} \qquad \text{wahre Lösung}}_{\text{Endgültiges Stadium der dispersoiden Solventolyse.}}$$

Oder im speziellen Fall:

$$(AB)_n S_x + \text{Dispersionsmittel} \rightleftarrows$$
$$\leftrightarrows \underline{n \cdot AB} + \text{Dispersionsmittel}$$
$$\downarrow$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\text{Endgültiges Stadium der dispersoiden Solventolyse}}$$[1]).

Im ersten Schema kann das Atomsymbol F für spezielle Fälle durch die Symbole A oder B ersetzt werden.

Anläßlich der aufgeführten Schemata[2]) sei noch folgendes gesagt, um ihre falsche Auslegung zu vermeiden:

Wenn man z. B. die Formeln

$$(AB)_n \cdot (FC)_m \cdot S_x \text{ und } (AB)_n \cdot S_x$$

in dem Sinne kommentiert, daß sich in einem Dispersionsmedium immer feste (beständige), chemische Verbindungen im übli-

[1]) Die Solventolyse im gewöhnlichen Sinne des Wortes findet auch in Medien mit kleinen dielektrischen Konstanten statt; z. B. verhalten sich die Lösungen der Oleate von Metallen in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit hoher Siedetemperatur beim Erwärmen in gleicher Weise wie z. B. $FeCl_3$ in Wasser, d. h. sie bilden kolloide Lösungen, wie ich es in einer meiner Arbeiten gezeigt habe. S. P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **48**, 1042 (1916).

[2]) Diese Schemata enthalten natürlich keine Angaben über mechanische Faktoren der Stabilität wie z. B. die annähernd gleichen spezifischen Gewichte der dispersen Phase und des Dispersionsmediums usw.

chen Sinne des Wortes bilden, so kommt man zu falschen Schlüssen. Die chemischen Bindungen in diesen Formeln können je nach den Bedingungen die verschiedensten Intensitätsgrade haben, und es ist für die Stabilität kolloider Lösungen (aus dem zweiten Vortrage wird ersichtlich, daß dies auch für wahre Lösungen der Fall ist) von wesentlicher Bedeutung, daß die Werte dieser Intensitäten innerhalb gewisser Grenzen liegen; denn die überaus kleinen[1]) ebenso wie die überaus großen Werte üben eine instabilisierende Wirkung aus.

Für die Stabilität der kolloiden Lösungen ist von besonderer Wichtigkeit, daß die Bindungen in dem Dispersionsmedium einen dynamischen und nicht einen statischen Charakter haben; denn nur unter dieser Bedingung treten dauernde kinetische Prozesse auf, welche die homogene Verteilung der dispersen Teilchen im Dispersionsmedium aufrecht erhalten.

V. Diese Solventolyse ist dem Massenwirkungsgesetze und dem gewöhnlichen Gesetze des Einflusses der Temperatur auf die chemischen Prozesse mit einer wesentlichen Ergänzung unterworfen: die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind Funktionen des Dispersitätsgrads der Stoffe.

VI. In einigen gemischten Dispersionsmedien (z. B. Alkohol, Wasser) geht die Stabilität einer disperso den Lösung von derselben Konzentration und bei sonst gleichen Bedingungen während der Veränderung der Zusammensetzung des Mediums über ein Màximum (z B. bei dem Übergange von reinem Wasser zu reinem Alkohol).

VII. Die Stabilitätskurven der dispersoiden Lösungen haben im Falle kompliz'eıter Verhältnisse zu dem Dispergator (oder zu den Dispergatoren) mehrere Maxima und Minima. Alle diese Maxima und Minima stehen in Zusammenhang mit dem Verlaufe des Prozesses der „dispersoiden Solventolyse".

Obgleich der zweite Vortrag speziell der Analyse der Stabilität dispersoider Lösungen gewidmet ist, konnte natürlich nicht umgangen werden, in gedrängter Form einige Sätze über die Stabilität dispersoider Lösungen mitzuteilen, sobald es sich um diese handelte.

Um wenigstens einige von den aufgeführten Schlußfolgerungen verständlich zu machen, sei gesagt, daß wie im Wasser (dielektrische

---

[1]) Deswegen (s. meinen zweiten Vortrag) werden z. B. dispersoide Lösungen zuweilen beim Verdünnen resp. bei kleineren Konzentrationen weniger beständig.

Konstante 81,7), so auch in einem 50proz. Gemische von Wasser mit Alkohol (dielektrische Konstante 48,5) die Herstellung dispersoider Lösungen von beträchtlicher Konzentration ohne Dispergatoren unmöglich ist; z. B. $Al(OH)_3$ in Wasser, $BaSO_4$ in 50proz. alkoholisch-wässerigem Medium (Reaktion: $Ba(OH)_2 + H_2SO_4$). Dagegen kann man in Benzol (dielektrische Konstante 2,26) und Chloroform (dielektrische Konstante 4,2) mit geeigneten Dispergatoren sehr beständige dispersoide Goldlösungen herstellen[1].

Man braucht z. B. den wenig beständigen dispersoiden Lösungen von $CuCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ usw in Benzol, Toluol nur etwas Kautschuklösung in demselben Lösungsmittel vor Beginn der Aggregation zuzugeben, um diese Lösungen sehr beständig zu machen[2].

Ferner werden viele dispersoide Lösungen der Salze, die in 50proz. Alkohol auch mit Dispergatoren bei Zimmertemperatur wenig stabil sind, in stabilem Zustande bei niedriger Temperatur z. B. —20° C erhalten, doch gehen einzelne, bei Zimmertemperatur beständige dispersoide Salzlösungen in 50- und 65proz. Alkohol in der Kälte, bei —20° C, in trübe Suspensionen usw. über.

Wenn man jetzt die Deduktionen von The Svedberg mit den hier entwickelten Deduktionen vergleicht, so kommt man zu dem Grundgesetze der Stabilität kolloider Lösungen. Wenn man nämlich zu Svedbergs Schlußfolgerung über die Nichtexistenzfähigkeit der dispersoiden Lösungen in indifferenten Medien die Worte: „dispersoide Lösungen beträchtlicher Konzentrationen" zufügt und die von Svedberg aufgestellte Einschränkung: „das Medium soll ein möglichst geringes Ionisationsvermögen besitzen" gänzlich ausläßt, so kommt man zu dem folgenden, rein experimentellen Satze der dispersoiden Synthese:

In Medien, welche sich einem gegebenen Stoffe gegenüber indifferent verhalten, sind die dispersoiden Lösungen dieses Stoffes von beträchtlichen Konzentrationen ohne Dispergatoren[3] nicht existenzfähig, ganz ab-

---

[1] P. P. v. Weimarn und N. J. Morosow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **48**, 1047 (1916).

[2] P. P. v. Weimarn, W. J. Anossow und N. J. Morosow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **46**, 623 (1914); **48**, 703 (1916); **48**, 1750 (1916).

[3] Wie oben angedeutet, können auch die Moleküle des Dispersionsmediums als solche, d. h. ohne einen dritten Stoff einzuführen, in der Rolle der Dispergatoren auftreten.

gesehen davon, ob sie nach der Aggregations- oder der Dispergationsmethode hergestellt waren.

Ich muß hier zugleich sagen, daß ich unter dem Ausdrucke „beträchtliche Konzentrationen“ die Konzentrationen von 0,1 g in 100 ccm der dispersoiden Lösung aufwärts verstehe. Bei der Methode von The Svedberg (l. c. S. 121) schwankt die Konzentration der dispersen Phase in Äther (sogar bei Zugabe von Wasser) für verschiedene Metalle in den Grenzen einiger tausendstel Gramm in 100 ccm; in seltenen Fällen ist sie 0,01 g (l. c. S. 117). Darum ist es unmöglich, nach dieser Methode ohne geeignete Dispergatoren stabile kolloide Lösungen beträchtlicher Konzentration zu erhalten. Dies ist auch ganz begreiflich, wenn man den eigentlichen Mechanismus der Methode und die ziemlich hohe Passivität der Dispergationsmedien (inklusiv Zusätze) im Auge behält, welche The Svedberg für seine dispersoiden Synthesen gewählt hat.

Es ist natürlich schon aufgefallen, daß bei der Behandlung der Frage nach der Stabilität der dispersoiden Lösungen noch kein einziges Wort über die Bedeutung der Ionen und der elektrischen Ladungen für diese Stabilität gesagt wurde.

Meine Herren, dessen habe ich mich während meiner ganzen wissenschaftlichen Tätigkeit überhaupt enthalten und zwar aus folgenden einfachen Gründen. Ich kann auf keine Weise verstehen, weswegen das „kolloide“ Lösen ausschließlich den „Ionen“ zu verdanken sei, sobald ich vollständig der Tatsache bewußt bin, wie Sie es auch sind, daß ein „wahres“ und reichliches Lösen in Medien, welche die Moleküle des gelösten Stoffes praktisch nicht ionisieren, möglich ist; das ist der erste Grund. Zweitens ist auch nicht klar, wie es möglich ist, daß „vollständig freie“ und dabei dem Dispersionsmedium gegenüber „indifferente“ Ionen in einer Lösung existieren können (z. B. ein Natrium-Ion).

Wenn ich am Anfang meiner wissenschaftlichen Tätigkeit [1]) die Existenz solcher eigentümlicher Ionen bloß stark bezweifelt habe, so bin ich jetzt überzeugt [2]), daß es solche Ionen in Wirklichkeit gar nicht gibt, d. h. Ionen, welche „ganz frei“ und doch den Dispersionsmedien gegenüber „reaktionsunfähig“ sind. Meine dispersoidologische Theorie der Lösungen, deren Grundprinzipien im zweiten Vortrage entwickelt werden, hat mich eben zu dieser Überzeugung gebracht.

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **2**, 205 (Januarheft 1908).

[2]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **46**, 537 (1916).

Indem also alle Fragen, die mit den Ionen verbunden sind, bis zum zweiten Vortrag offen gelassen werden, seien nun bloß einige Worte über die elektrischen Erscheinungen gesagt.

Ich bin der Meinung, daß für die Existenz sowohl der wahren wie auch der dispersoiden Lösungen die gegenseitige Wirkung der dispersen Phase und des Dispersionsmediums von größter Bedeutung ist: die Veränderungen innerhalb der dispersen Systeme werden durch dynamische und kinetische Prozesse beherrscht. Die elektrische Energie ist nur eine spezielle Art von Energie aus der großen Anzahl verschiedener Energiearten, welche in den dispersen Systemen auftreten, und darum haben die Gesetzmäßigkeiten der elektrischen Erscheinungen in dispersen Systemen nur einen speziellen, sozusagen „privaten" Charakter, d. h. man darf sie nur für diejenigen Fälle anwenden, wo der elektrischen Energieart eine dominierende Rolle im Vergleich zu allen anderen Energiearten zukommt. Die Verallgemeinerung dieser Gesetzmäßigkeiten für das Gebiet der dispersoiden Lösungen aller Typen ist gänzlich ausgeschlossen.

Der Koagulationsmechanismus durch Zusatz von Salzen kann in einzelnen Fällen[1]) in den Prozeß starker Hydratation der dispersen Teilchen wegen der Anlagerung von Salzmolekülen an diese Teilchen übergeführt werden. Da Valenz und Hydratationsgrad eng miteinander verbunden sind, so sind die aufgestellten Gesetzmäßigkeiten der Koagulationserscheinungen unter Zusatz von verschiedenen Salzen leicht zu erklären, wenn man annimmt, daß mit wachsender Valenz die Wasseratmosphäre in der Nähe der Bestandteile der Salze auch wächst. Das Vorhandensein einer solchen Atmosphäre bringt die oberflächliche Schicht der dispersen Teilchen dem flüssigen Zustande nahe, und diese Teilchen kleben zusammen, wenn die in der Lösung stattfindenden kinetischen Prozesse nicht daran hindern, wodurch ein flockenartiger Niederschlag[2]) gebildet wird.

Wenn in anderen Fällen die Moleküle der Salze sich mit den hydratisierten dispersen Teilchen nicht verbinden, und der Zusatz von Salz verhältnismäßig groß gewesen ist, so entsteht zwischen den Salzmolekülen und den dispersen Teilchen ein Kampf um das

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Nachr. d. Ural-Berginstit. 1, III, 53 (1918/19).

[2]) P. P. v. Weimarn, Nachr. d. Ural-Berginstit. Bd. I (1918/19) (l.c.).

Wasser, das sog. Aussalzen. Ähnliche Erscheinungen kommen bei den dispersoiden Lösungen der Metallchloride in Benzol vor, wenn man dieses entwässert, und auch in vielen anderen Fällen, wobei zuweilen Zusätze sehr kleiner Mengen[1]) wasserentziehender Stoffe genügen.

Es wäre aber eine einseitige Behauptung, daß nur die Elektrolyte in kleinen Mengen koagulierend wirken können; denn z. B. die Propyl- und Butylalkohole üben oft eine stark koagulierende Wirkung aus.

Besonders merkwürdig ist die Tatsache, daß ein und dasselbe Salz oder überhaupt ein und derselbe Stoff je nach den Konzentrations- und Temperaturumständen als Koagulator und als Dispergator auftreten kann. Von dem Standpunkte der „dispersoiden Solventolyse" aus betrachtet ist natürlich nichts Überraschendes dabei.

§ 34. Herstellungsmethode dispersoider Lösungen durch mechanisches Zerkleinern der zu dispergierenden Stoffe.

Zum Schluß der Beschreibung verschiedener Herstellungsmethoden dispersoider Lösungen soll noch mit einer Methode, welche von großem theoretischen wie auch praktischen Interesse ist, bekannt gemacht werden.

Wie aus den vorangehenden Abschnitten bekannt sein dürfte, gelang es, eine allgemeine physikalisch-chemische Methode der progressiven Stoffzerkleinerung zu finden und mittels dieser zu beweisen, daß tatsächlich „kolloid-amorphe" Eigenschaften in dem Maße immer deutlicher zum Ausdruck gelangen, wie der Stoff progressiv zerkleinert wird. Aber abgesehen von dieser „physikalisch-chemischen" Zerkleinerung des Stoffes war es von Beginn meiner kolloidchemischen Untersuchungen an von Interesse, eine Theorie und Methode „mechanischer" Zerkleinerung des Stoffes bis zu hohen Dispersitätsgraden auszuarbeiten.

In einem Aufsatze[2]), welcher im Jahre 1907 verfaßt wurde, wurden folgende theoretische Betrachtungen veröffentlicht, welche die mechanische Zerkleinerung betreffen:

„Wenn wir den kristallinischen Stoff nach Belieben noch feiner und feiner mahlen könnten, so würden wir auf diesem Wege weder zu Flüssigkeiten[3]) noch

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Beihefte **4**, 124 ff. (1912).

[2]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **2**, 234 (1908).

[3]) Vgl. P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte **1** und **4**.

zu Gasen gelangen können, sondern wir erhielten einen ‚festen Nebel', dessen kristallinische Partikelchen sich selbständig bewegen. Tatsächlich würden wir zuerst kristallinische Teilchen erhalten, die infolge ihrer fortschreitenden Bewegung sich vereinigen können, ohne kompakte Kristalle dabei zu liefern. Die Aggregation würde anfangs langsam verlaufen, dann aber immer schneller und schneller werden, und schließlich würden wir zu kristallinischen Teilchen gelangen, die sich schnell zu größeren, kompakten Kristallen (großere ultramikroskopische oder mikroskopische Teilchen) vereinigen. Endlich würden wir zu so kleinen, kristallinischen Teilchen gelangen, daß dieselben infolge der großen Geschwindigkeit ihrer progressiven Bewegung sich sofort zu größeren Kristallen (zu größeren mikroskopischen oder ultramikroskopischen) vereinigen würden, um den ‚festen Nebel' wieder zu liefern, aus dem sie entstanden. Wenn wir auf dieselbe Weise eine Flüssigkeit zerteilen, können wir auch nur ‚Nebel' oder einen feinen ‚Tau' erhalten. Wenn es unser Bestreben ist, die Stoffe bis zu einer Feinheit der Teilchen zu zerteilen, die der der Flüssigkeiten und der Gase entspricht, so werden wir zu diesem Zwecke die Teilchen, die sich miteinander eben vereinigt haben, wieder voneinander trennen müssen."

Aus den eben ausgeführten theoretischen Erwägungen geht klar hervor, daß der Erreichung eines hohen Dispersitätsgrades durch mechanische Zerkleinerung die Rückkondensation der sich bildenden Teilchen entgegenwirken wird. In gewöhnlichen, ungesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten, die von den Temperaturen ihrer Erstarrung entfernt sich befinden, wirkt der Kondensation hochdisperser Teilchen (Moleküle und kleine Komplexe der letzteren) in grobdisperse die Wärmebeweglichkeit der Moleküle entgegen, bei deren Vorhandensein ein Anwachsen der Moleküle zu größeren Komplexen bzw. grobdispersen Teilchen schon unmöglich wird. Es ist klar, daß man auch für die mechanische Zerkleinerung des Stoffes bis zu hohen Dispersitätsgraden ein Gegenmittel gegen die Rückkondensation finden muß.

Eine solche Methode wurde im Jahre 1910 in Vorschlag gebracht und in einem meiner Werke[1]) folgendermaßen beschrieben:

„Als die einfachste Methode zur Herstellung disperser Systeme ist die mechanische, progressive Zerkleinerung größerer Kristalle anzusehen, aber bis jetzt ist es dank der Beschränktheit der Zerkleinerungsmittel nicht gelungen, auf diese Weise suspensoide Lösungen zu erhalten; vielleicht ist das letztere aber auch auf mangelnde energische Versuche in dieser Richtung zurückzuführen. Jedenfalls kann man keine ernsten theoretischen Zweifel dem Gelingen der folgenden, durch Wilh. Ostwald angewandten mechanischen Methode zwecks Erforschung der Unterkühlungs- und Übersättigungserscheinungen entgegensetzen: Nehmen wir etwas von einer möglichst fein (z. B. im Achatmörser oder einer Mühle mit Achatmahlsteinen) zerkleinerten Substanz und vermischen dieselbe mit der zehnfachen Menge eines indifferenten festen (ebenfalls

[1]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, 82 (Dresden 1911).

zerkleinerten) Körpers; diese Mischung zerkleinern oder zermahlen wir, davon vermischen wir wieder einen Teil mit der zehnfachen Menge[1]) des indifferenten Stoffes und zerkleinern wieder usw. Wählen wir nun ein Dispersionsmittel, welches den indifferenten Stoff gut, die zerkleinerte Substanz aber praktisch gar nicht löst und fügen die erhaltenen Pulver, angefangen mit den feinsten, hinzu, so müssen wir theoretisch eine suspensoide Lösung mit progressiv abnehmendem Dispersitätsgrad erwarten."

Ich selbst war durchaus von der Realität dieser Methode überzeugt und nach Veröffentlichung des genannten Werkes (Herbst 1911) machte ich meinem Assistenten A. L. Stein[2]) den Vorschlag, die experimentelle Verwirklichung dieser Methode zu übernehmen. Der erste, der die von mir vorgeschlagene Methode zur mechanischen Herstellung disperser Systeme verwirklichte, war der schwedische Gelehrte Nils Pihlblad[3]). Er erhielt disperse Systeme kristallinischen Anilinblaus 2B in Wasser mit progressiv zunehmenden Dispersitätsgraden; als indifferenter Stoff zur Zerkleinerung diente Harnstoff. Als zweiter verwirklichte dieselbe Methode an den Vertretern verschiedener Stoffgruppen A. L. Stein, der sich zur Aufgabe machte, diese Methode eingehend auszuarbeiten, um sie bequemer für allgemeinen Gebrauch zu machen.

Es ist aber leider A. L. Stein infolge eines schweren Unglücks von rein persönlicher Natur nicht gelungen, diese Aufgabe in erschöpfender Weise zu vollenden; somit beschränkt sich A. L. Steins Arbeit auf Versuche von qualitativen und annähernd quantitativen Charakter. Er äußert sich über seine Versuche zur Synthese dispersoider Lösungen nach der mechanischen Methode in einer Mitteilung[4]) in folgender Weise:

---

[1]) Um bessere Resultate zu erzielen, kann ich jetzt empfehlen, den indifferenten Stoff nicht auf einmal, sondern portionenweise zuzufügen: Man fügt beispielsweise einer Menge von 0,1 g des Gemisches nach dem ersten Zerkleinern 5mal nacheinander je 0,2 g des indifferenten Stoffes zu, und nach jeder Zugabe zerreibt man das Gemisch sorgfältig ungefähr 30 Minuten.

[2]) A. L. Stein begann seine Arbeit erst im Herbst 1912, also später als N. Pihlblad; in den akademischen Jahren 1911—1912 war A. L. Stein zusammen mit mir mit der Gewinnung von Organosolen alkalischer Metalle beschäftigt (s. Grundzüge).

[3]) Ztschr. f. physik. Chem. **31**, 420—422 (1912).

[4]) A. L. Stein, Nachrichten des Berginstitutes der Kaiserin Katherina II. zu St. Petersburg, **4**, 152—154 (1913). Vorläufige Mitteilung, vor der ersten wissenschaftlichen Versammlung gehalten, die von den Gründern der Lomonossowschen Chemischen Gesellschaft am 20. Nov. 1912 im Auditorium des chemischen Laboratoriums des Berginstitutes veranstaltet wurde. Vgl. auch: P. P. von Weimarn, Koll. Zeitschr. **11**, 315 (1912).

„Was nun die Reihe von Stoffen anbetrifft, die ich für meine Untersuchungen über die experimentelle Verwirklichung der mechanischen Methode zur Herstellung dispersoider Lösungen gewählt hatte, so sind damit einstweilen nur qualitative und annähernd quantitative Versuche von mir ausgeführt worden. Nichtsdestoweniger könnte schon auf Grund der Ergebnisse dieser Versuche unbedingt gefolgert werden, daß es möglich ist, durch einfache mechanische Zerkleinerung dispersoide Lösungen mit dispersen Phasen von hohem Dispersitätsgrade zu erhalten und zwar gilt dies für Repräsentanten von den allermöglichsten Gruppen der chemischen Systematik.

Für meine Untersuchungen nahm ich:

Grundstoffe: Metalle: Au, Sb.
Metalloide: S, Se, Te.

Oxyde: Al_2O_3, Fe_2O_3.

Sulfide: As_2S_3, Sb_2S_3, Cu_2S, PbS.

Chloride: NaCl, $CoCl_2$.

Alle diese Stoffe wurden im kristallinischen und keinesfalls im „amorphen" Zustand genommen und zwar:

Au = metallische Folie.
Sb = kristallinisch.
S = gleichfalls.
Se = dunkel-graues metallisches Selen.
Te = metallisches Tellur.
Fe_2O_3 = das Mineral Eisenglanz.
Al_2O_3 = „ „ Diaspor.
As_2S_3 = „ „ Auripigment.
Sb_2S_3 = „ „ Antimonglanz.
Cu_2S = „ „ Kupferglanz.
PbS = „ „ Bleiglanz.
NaCl = gut ausgebildete Kristalle.
$CoCl_2$ = gleichfalls.

Als indifferente Stoffe, die bei der Zerkleinerung portionenweise zugesetzt wurden, nahm ich:

Chemisch reinen Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$), der vorher sterilisiert wurde, Chloral-Hydrat (CCl_3COH), und ähnliche organische Stoffe, welche, da sie im chemischen Sinne vollkommen indifferent sind, sich zugleich im gewählten Dispersionsmedium ausgezeichnet auflösen und dazu noch die Eigenschaften einer möglichst großen Härte, möglichst großen Sprödigkeit und einer möglichst geringen Elektrisierbarkeit beim Reiben aufweisen, was natürlich für eine bessere Zerkleinerung und möglichst innige Mischung der Stoffe von wesentlicher Bedeutung ist.

Als Lösungsmittel, d. h. als Dispersionsmedia, dienten: von organischen Stoffen befreites, mit Kaliumpermanganat destilliertes Wasser, welches nachträglich durch gründliches Kochen von Luft befreit wurde; für Salze wurden über Phosphorsäureanhydrid getrocknetes, wasserfreies Benzol und auch andere organische Lösungsmittel genommen.

Die Zerkleinerung wurde mit der Hand in gewöhnlichen Achatmörsern ausgeführt, die man in jedem Laboratorium vorrätig hat; dabei verfuhr man in folgender Weise:

1. 0,1 g der bereits zerkleinerten Substanz wurde mit 0,9 g des indifferenten Stoffes gemischt und zerrieben; zuerst alles zusammen und nachher portionenweise, jede Portion etwa 15 Minuten lang, so daß die Zerkleinerung im ganzen etwa 2 Stunden gedauert hat. Dieses Gemisch diente für die Herstellung der Suspension Nr. 1.

2. Zu einem wie im ersten Fall angefertigten Gemisch, welches im ganzen das Gewicht 1,0 g hatte, wurde nun der indifferente Stoff in drei Dosen (jede Dose betrug 3,0 g) zugesetzt, wobei man nach jeder Zugabe das Gemisch 15 Minuten lang zerrieb, und die so erhaltene Mischung noch weiter portionenweise (etwa 15 Minuten jede Portion) zerrieben wurde. Im ganzen machte die Zermahlungsdauer etwa 4 Stunden aus. Dieses Gemisch diente für die Herstellung der Suspension Nr. 2.

Auf analoge Weise kann man Gemische mit immer wachsendem Gehalt an indifferentem Stoff herstellen, wobei auch die Zermahlungsdauer sich entsprechend verlängern würde; doch ging ich bei meinen qualitativen und annähernd quantitativen Versuchen über die zwei obigen Zerkleinerungsstadien nicht hinaus; denn ich hielt sie für diese Art von Versuchen für zureichend.

So hatte ich also Gemische, in denen:

	Gewichtsmenge des zu untersuchenden Stoffes	Gewichtsmenge des indifferenten Stoffes	Zerkleinerungsdauer
Nr. 1	0,1 g	0,9 g	2 Std.
Nr. 2	0,1 g	9,9 g	4 ,,

betrugen.

Jedes dieser Gemische brachte ich rasch in 500 ccm Wasser, Benzol oder ein anderes Lösungsmittel hinein und schüttelte es gründlich durch, wobei sich der indifferente Stoff auflöste, und eine Suspension entstand, in der die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes sich folgendermaßen bestimmen läßt:

$$0{,}1 \text{ g} \times 2 = 0{,}2 \text{ g in } 1000 \text{ ccm, d. h.}$$
$$0{,}02 \text{ g in } 100 \text{ ccm, usw.}$$

Solche Suspensionen enthalten Teilchen von sehr verschiedenen Größen, was wohl darauf zurückzuführen wäre, daß die Zerkleinerung mit der Hand zu primitiv ist, und daß sie von zu kurzer Dauer war, und darum mußte man, um mehr oder weniger gleichartige dispersoide Lösungen zu erhalten, die Teilchen nach ihren Größen durch Absieben der größeren Teilchen, trennen.

Es ist uns aus den Untersuchungen H. Bechholds (H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chemie, **64**, 342 (1908)) bekannt, daß die Filter Nr. 602 extra hart der Firma C. Schleicher & Schüll nur Teilchen von nicht über 2 μ durchlassen, und die Chamberlandschen Kerzen Teilchen von nicht über 0,4—0,2 μ.

Dies nutzte ich aus und erhielt nunmehr, indem ich die erzeugten Suspensionen entweder abfiltrierte oder absaugte, dispersoide Lösungen von einer Teilchengröße, die die oben angegebenen Grenzen nicht überschritt. Die erhaltenen Lösungen wurden dann einer Probe auf das Tyndallsche Phänomen unterworfen und ultramikroskopisch untersucht, wobei sich folgendes ergab:

1. Mit Ausnahme des Goldes, welches sich schwer zerkleinern läßt, erwies sich der Tyndallkegel schon nach der ersten Zerkleinerung als fürs unbewaffnete Auge undifferenziert, und unter dem Ultramikroskop konnte man verhältnis-

mäßig selten, große unbewegliche Teilchen erblicken nebst einer ziemlich großen Menge sehr kleiner, in Brownscher Bewegung begriffener Teilchen.

2. Es wurde festgelegt, daß mit zunehmender Menge des indifferenten Stoffes und zunehmender Zerkleinerungsdauer die unbeweglichen großen Teilchen in verhältnismäßig immer kleinerer, die kleinen beweglichen Teilchen dagegen in verhältnismäßig immer größerer Anzahl auftraten. Die gesamte Anzahl der Teilchen, die durch das Filter oder die Chamberlandsche Kerze gegangen waren, stieg an.

Ich glaube, daß diese Resultate, so weit es sich um qualitative und annähernd quantitative Versuche handelt, vollauf genügen dürften um den Schluß zu ziehen, daß man auf dem Wege rein mechanischer Zerkleinerung dispersoide Lösungen von hohem Dispersitätsgrade herstellen kann; auch glaube ich, daß, indem man sich auf diese Versuchsergebnisse stützt, man schon anfangen kann, sowohl die so erzeugten Systeme quantitativ genau zu erforschen wie auch die Ausarbeitung der Methode selbst in aller Ausführlichkeit in die Hand zu nehmen, um mit deren Hilfe dispersoide Lösungen von beliebigem Dispersitätsgrade und beliebiger Konzentration — selbstverständlich in den Grenzen der Möglichkeit — herzustellen . . . .“

. . . . „Zum Schluß möge mir erlaubt sein, auf eine interessante Erscheinung aufmerksam zu machen, die das Zerkleinern der Stoffe öfters begleitet, und die sogar den erreichten Zerkleinerungsgrad charakterisiert: es erleiden nämlich viele kristallinische Stoffe bei ihrer Zerkleinerung eine Farbenänderung, wobei die Farbe in die der „amorphen“ oder dispersoiden Zustände dieser Stoffe übergeht. Dies läßt sich besonders merken, wenn man die Suspensionen dieser Stoffe im auffallenden oder durchgehenden Lichte betrachtet. So geht beim Selen die dunkelgraue Farbe in die rote Farbe des „amorphen“ Selens über, wobei seine dispersoide Lösung dieselbe Farbe hat. Das Schwarz des Eisenglanzes geht in Ziegelrot über. Das Schwarz des Antimonglanzes — ins Gelblich-orange usw.

In einzelnen Fällen, worauf seiner Zeit P. P. von Weimarn hingedeutet hatte, ist die Farbenänderung bei der Zerkleinerung keine rein optische Erscheinung, sondern sie hängt mit einer polymorphen Umwandlung des Stoffes zusammen.“

Da aber alle Versuche A. L. Steins in meiner Gegenwart ausgeführt wurden, und da ich alle von ihm erhaltenen Lösungen selber ultramikroskopisch untersucht hatte, so bin ich in der Lage zu behaupten, daß A. L. Stein nach meiner mechanischen Methode auch wirklich dispersoide Lösungen sämtlicher von ihm angegebenen Stoffe erhalten hatte; nur für den Fall des Goldes (die dispersoide Lösung war von hellblauer Farbe und zeigte eine starke, gelbe Opaleszenz) war der Dispersitätsgrad der meisten Teilchen nicht genügend hoch, und für den Fall des NaCl und $CoCl_2$ trat bei den von A. L. Stein in seiner Mitteilung angegebenen Konzentrationen eine fast vollständige Koagulation der dispersoiden Lösungen während ihrer Herstellung ein, wenn als Dispersionsmedium vom Wasser vollkommen befreites Benzol verwendet wurde.

Es sei bemerkt, daß es bei genügend langer progressiver Zerkleinerung A. L. Stein gelang, hochdisperse kolloide Lösungen zu erhalten. Z. B. zeigt ein durch eine Chamberland-Kerze filtriertes Arsentrisulfidsol (das Sol hat eine hellgelbe Farbe) keine deutliche Opaleszenz weder im reflektierten noch im durchfallendem Lichte; im Ultramikroskop werden jedoch kleine, sehr bewegliche Teilchen wahrgenommen.

Auf diese Weise verwirklichten zu meiner großen Freude zwei Forscher, einer in Schweden, der andere in Rußland, experimentell die von mir vorgeschlagene Methode der mechanischen Zerkleinerung des Stoffes bis zu hohen Dispersitätsgraden[1]).

Damit klar wird, wie sich der Dispersitätsgrad beim Zerkleinern des Stoffes nach der genannten Methode verändert, seien als Beispiele die Herstellung disperser Systeme nach den Daten von N. Pihlblad[2]) angeführt:

0,0522 g rhombischen Schwefels wurden mit 0,4698 g Harnstoff ½ Stunde im Achatmörser zerrieben; bezeichnen wir dieses Gemisch durch C1.

0,0244 g C1 wurden in 200 ccm H_2O (in dem der Harnstoff löslich, doch der Schwefel praktisch unlöslich ist) bei starkem Umrühren der Flüssigkeit gestreut. Man erhält dabei eine etwas trübe Flüssigkeit; die suspendierten Teilchen setzen sich nach einigen Stunden ab.

0,1214 g C1 wurden mit 1,0924 g Harnstoff im Achatmörser zerrieben (40 Minuten); wir bezeichnen dieses Gemisch durch C2.

0,1740 g C2 wurden in 100 ccm H_2O (unter Umrühren) gestreut. Man erhält dabei eine weniger trübe Flüssigkeit als C1; nach 48 Stunden haben sich die suspendierten Teilchen abgesetzt.

0,1180 g C2 wurden 40 Minuten im Achatmörser mit 1,0620 g Harnstoff zerrieben; bezeichnen wir das Gemisch durch C3.

In 100 ccm H_2O wurden unter Umrühren 0,2686 g C3 gestreut. Die in dieser letzteren Flüssigkeit suspendierten Teilchen zeigten auch nach 10 Tagen keine Neigung zur Sedimentation. Die Größe der suspendierten Schwefelteilchen (Durchschnittsgröße) in der Flüssigkeit, welche nach dem Einstreuen des Gemisches C2 ent-

---

[1]) Im Jahre 1914 hat auch G. Wegelin durch mechanische Zerkleinerung kolloide Lösungen hergestellt. Kolloid-Ztschr. **14**, 65 (1914).

[2]) Nils Pihlblad, Lichtabsorption und Teilchengröße in dispersen Systemen Dissertation), 46—48 (Upsala 1918).

stand, war nach den Bestimmungen von N. Pihlblad 215 $\mu\mu$, und in der Flüssigkeit C3 war sie 120 $\mu\mu$.

Es sei bemerkt, daß es bis jetzt (1920) noch niemandem gelungen ist, die oben beschriebene mechanische Methode bis auf die äußerste Grenze ihrer Wirksamkeit zu bringen. Wie ich (l. c.) geschrieben habe, muß man die Handzerkleinerung durch mechanische Zerkleinerung ersetzen[1]). Für diese Zwecke wurde in meinem Laboratorium in St. Petersburg eine entsprechende Apparatur aufgestellt (z. B. eine elektrisch betriebene Mühle mit Achatmahlsteinen nach Zulkowsky und ein Achatmörser mit mechanischer Keule; die erste Mühle ist auf Zeichnung A, die zweite auf Zeichnung B wiedergegeben[2]). Leider war die nach meinen speziellen Angaben[3]) bestellte, hermetisch verschließbare Achatkugelmühle noch nicht eingetroffen und erprobt, als ich St. Petersburg verlassen mußte; doch kann man a priori sagen, daß dieser Apparat die besten Resultate geben wird, besonders wenn die Zermahlung bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. —80° C oder bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt wird. Da die weichen und schmiedbaren Stoffe (z. B. Metalle) bei Temperaturerniedrigung spröde werden, muß eine starke Temperaturerniedrigung die Feinheit des Zerkleinerns befördern.

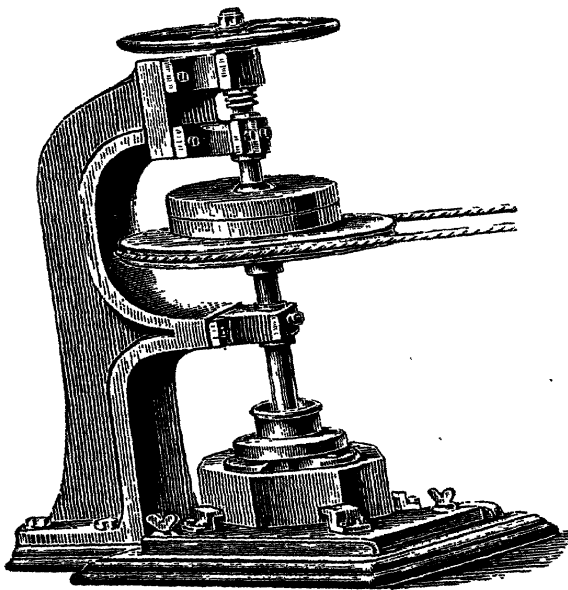
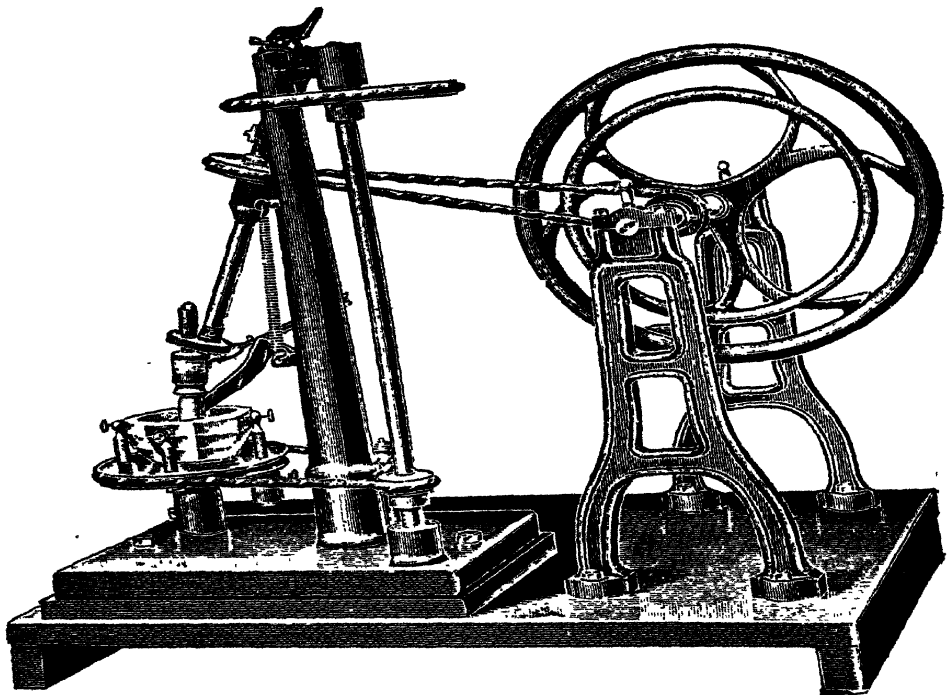
Stark abgekühltes, reines Eis und besonders reines festes Kohlendioxyd usw. können mit Erfolg als indifferente Stoffe beim Zerkleinern dienen. Die Anwendung von festem CO_2 ist noch deswegen für diese Zwecke geeignet, weil man dasselbe später auch bei Zimmertemperatur leicht entfernen kann.

Es versteht sich von selbst (vergl. § 33), daß, wenn ein Dispersionsmedium praktisch dem zu dispergierenden Stoffe gegenüber vollständig indifferent ist, die dispersoiden Lösungen während ihrer

---

[1]) In seiner Mitteilung (l. c. 154) betont A. L. Stein auch die Notwendigkeit, „die primitive Handzerkleinerung durch mechanischen Maschinenbetrieb zu ersetzen, wie es von Prof. P. P. von Weimarn angegeben wurde".

[2]) Es sei darauf hingewiesen, daß beide erwähnten Typen von Achatmühlen (Zeichnung A und B), wie schon die Versuche im Laboratorium in St. Petersburg gezeigt hatten, bei der mechanischen dispersoiden Synthese gute Resultate ergeben, eine genügende Rotationsgeschwindigkeit des Elektromotors und ein angemessener Druck auf die Mörserkeule oder den Mahlstein vorausgesetzt.

[3]) Diese Mühle wird jetzt nach meinem Entwurf ausgeführt und von meinem Schüler S. Utzino (s. unten) in der Kaiserlichen Universität Kyoto (Laboratorium für physikalische Chemie; Direktor Prof. Y. Osaka) erprobt.

A. Achat-Mühle (nach Zulkowsky).

B. Achat-Reibmühle (nach amerik. System).

Herstellung auch nach der mechanischen Methode koagulieren werden, wenn ihre Konzentration nicht genügend klein war[1]). So koagulieren z. B. NaCl und $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in ganz trockenem Benzol während der Herstellung der kolloiden Lösungen dieser Stoffe von nicht genügend kleinen Konzentrationen nach der mechanischen Methode. Doch wenn man diese Stoffe mit Dispergatoren, z. B. mit stark in aromatischen Kohlenwasserstoffen aufgequollenem Kautschuk zerreibt und Medien wie aromatische Kohlenwasserstoffe, die den Kautschuk lösen, anwendet, so wird dadurch die Stabilität dispersoider Lösungen in hohem Maße begünstigt.

Es sei mit ganz besonderem Nachdruck die Aufmerksamkeit auf diese mechanische Methode gelenkt; denn sie bietet große Bequemlichkeiten für die praktische Arbeit, speziell für die Herstellung verschiedener medizinischer kolloider Präparate. Diese Methode hat große Vorteile vor anderen Methoden, und wenn man den zu dispergierenden Stoff mit dem einen oder mit dem anderen Dispergator zerkleinert, kann man trockene, kolloide Präparate herstellen[2]), welche sich leicht aufbewahren lassen, und welche sehr stabile dispersoide Lösungen geben, wenn man sie später in das entsprechende Dispersionsmedium bringt. Um aber nach dieser Methode wirklich gute Resultate zu erlangen, muß man für das Zermahlen der Stoffe die wirksamsten, modernen Zerkleinerungsmittel wie Kugelmühlen, niedrige Temperaturen usw. anwenden.

Was die theoretische Bedeutung der erörterten mechanischen Methode für die Herstellung dispersoider Lösungen und Niederschläge anlangt, so ist schon allein die Tatsache einer „Umwandlung" unbestreitbar kristallinischer Stoffe (die Stoffe wurden ja für die Zerkleinerung in deutlichen Kristallen genommen) in „amorphe" und „kolloide" Zustände an und für sich von hervorragendem theoretischen Interesse, wie es Ihnen aus dem über diese Zustände Mitgeteilten klar sein dürfte.

Es ist ferner ganz augenscheinlich, daß man nach meiner mechanischen Methode einen beliebigen festen Stoff, abgesehen von seiner chemischen Zusammensetzung und seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften, in Form von dispersoiden Niederschlägen erhalten kann; und wenn man diese Niederschläge in

[1]) Bei der mechanischen Methode ist dies nicht schwer zu erreichen.

[2]) Man kann natürlich diejenigen Stoffe, die man nachher mit dem Kolloid in Lösung haben will, auch im voraus diesen Präparaten beifügen.

ein passendes Dispersionsmedium hineinträgt, so kann man diesen Stoff auch im Zustande dispersoider Lösungen herstellen.

So ist also die oben beschriebene Methode für die Erkenntnis des Prinzips der Allgemeinheit des Kolloidzustandes von hohem Wert.

Schließlich ermöglicht die mechanische Methode, ein quantitatives Studium der verschiedenartigsten physikalischen, physikalisch-chemischen und chemischen Eigenschaften[2]) der Stoffe als Funktionen der Korngröße durchzuführen, selbst für äußerst geringe Dimensionen der Körner.

Ein derartiges Studium ist aber von besonders hohem theoretischen Interesse.

Es sei noch bemerkt, daß beim Zermahlen auch unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden können, wenn man ein ungeeignetes Zerkleinerungshilfsmittel für die Zerkleinerung gewählt hat, oder wenn man nicht die nötigen Maßnahmen angewandt hat, um eine allzuhohe Erwärmung, welche z. B. bei dem Zerreiben eintreten kann, zu vermeiden.

Tabelle 2.
Nach Versuchen von S. Utzino.

Bezeichnung der Zermahlungen. Stoffmengen, die in 200 g Dispersionsmedium eingetragen wurden.	Konzentration von Se in 200 ccm Dispersionsmedium. (Wasser.)	Mittlere Teilchengröße (in $\mu\mu$), Färbung und Stabilität der Lösungen.
Grundgemisch. 0,1 g Selen + 0,9 g Traubenzucker wurden 50 Minuten lang im Achatmörser mit der Hand zerrieben.		
1. Zerkleinerung. 0,1 g Grundgemisch + 0,9 g Traubenzucker. Zerkleinerungszeit = 50 Min. Dem Dispersionsmedium zugesetzte Menge = 0,6 g.	0,006 g.	69,5 Farbe: ziegelrot in der Durchsicht. Nach 24 St.: spärlicher Niederschlag. Stabilität: über 1 Jahr.

[2]) Es ist zu erwarten, daß zwischen zwei Stoffen, die wir bei Zimmertemperaturen für indifferent gegeneinander halten, bei ihrer Zermahlung bei sehr niedrigen Temperaturen (z. B. —100° C, —200° C), eine atomare Wechselwirkung auftreten wird. Das Studium dieser letzteren ist aber von beträchtlichem theoretischen Interesse, insbesondere im Zusammenhang mit der Stabilitätstheorie der dispersoiden Lösungen.

2. Zerkleinerung. 0,1 g Grundgemisch + 0,9 g Traubenzucker. Zerkleinerungszeit = 100 Min. Dem Dispersionsmedium zugesetzte Menge = 0,6 g.	0,006 g.	65 Farbe: ziegelrot in der Durchsicht. Nach 24 St.: spärlicher Niederschlag. Stabilität: uber 1 Jahr.
3. Zerkleinerung. 0,1 g Grundgemisch + 0,9 g Traubenzucker. Zerkleinerungszeit = 150 Min. Dem Dispersionsmedium zugesetzte Menge = 0,6 g.	0,006 g.	61,4 Farbe: ziegelrot in der Durchsicht Nach 24 St: spärlicher Niederschlag. Stabilität: über 1 Jahr.
4. Zerkleinerung. 0,1 g Grundgemisch + 0,9 g Traubenzucker. Zerkleinerungszeit = 200 Min. Dem Dispersionsmedium zugesetzte Menge = 0,6 g.	0,006 g.	59,1 Farbe: ziegelrot in der Durchsicht. Nach 24 St.: spärlicher Niederschlag. Stabilität: über 1 Jahr.
5. Zerkleinerung. 0,3425 g des Gemisches Zerkl. 4 + 0,6575 g Traubenzucker. Zerkleinerungszeit = 50 Min.	Die dispersoide Lösung wurde nicht hergestellt.	
6. Zerkleinerung. 0,4 g des Gemisches Zerkl. 5 + 0,6 g Traubenzucker. Zerkleinerungszeit = 50 Min. Dem Dispersionsmedium zugesetzte Menge = 0,9775 g.	0,00134 g.	35,8 Farbe: prächtig orange, sehr klar. Nach 3 Tagen (3 mal 24 St.): sehr sparlicher Niederschlag. Nach 2 Monaten: fast ganz koaguliert.
7. Zerkleinerung. 0,5755 g des Gemisches Zerkl. 5 + 0,4245 g Traubenzucker. Zerkleinerungszeit = 50 Min. Dem Dispersionsmedium zugesetzte Menge = 0,6 g.	0,00118 g.	34,4 Farbe: orange-gelb; ganz klare Lösung. Nach 5 Tagen (5 mal 24 St.): sehr kleiner Niederschlag. Nach 2 Monaten: fast ganz koaguliert.
8. Zerkleinerung. Der Rest vom Gemische Zerkl. 7 wurde noch weitere 50 Min. zerrieben. Dem Dispersionsmedium zugesetzte Menge = 0,3475 g. Die Summe der Zerkleinerungszeiten kommt somit auf 400 Minuten.	0,00068 g.	22,7 Farbe: gelb, mit orange Schattierung; ganz klare dispersoide Lösung. Ganz unbedeutender Niederschlag wurde erst nach 1 Woche bemerkt. Nach 2 Monaten: fast ganz koaguliert.

Bemerkung: Aus den in vorliegender Tabelle zusammengestellten Daten, die von S. Utzino erhalten wurden, geht hervor, daß die Beständigkeit (Lebensdauer) der dispersoiden Selenlösungen bei höheren Dispersitätsgraden (Zerkleinerungen: 6, 7 und 8) in beträchlichem Maße kleiner ist als bei den niederen (Zerkleinerungen 1, 2, 3 und 4). Für diese Erscheinung halte ich die zwei folgenden Erklärungen für möglich: 1. Einfluß von Elektrolyten, die bei sehr langem Zerreiben entstehen oder anderswie auftreten können, und 2. Größere Beweglichkeit der hochdispersen Teilchen (Zerkleinerungen 6, 7, 8) im Vergleich zu den weniger dispersen (Zerkleinerungen 1, 2, 3). Diese größere Beweglichkeit kann die Bildung von Aggregatteilchen bei der Koagulation beschleunigen, wodurch die Existenzdauer der dispersoiden Lösung verkürzt wird. Ob nun die eine oder die andere meiner Erklärungen gegebenenfalls die richtige ist, müssen die weiteren Untersuchungen S. Utzinos zeigen.

Zum Schluß meiner Betrachtung der mechanischen Methode zur dispersoiden Synthese muß ich noch hinzufügen, daß diese Methode gegenwärtig, hier in Japan[1]), durch meinen Schüler S. Utzino, unter meiner Leitung und nach einem von mir entworfenen Plan, endlich auch eine streng quantitative Bearbeitung erhalten hat, die mein anderer Schüler A. L. Stein nicht imstande war (s. oben) zu vollenden.

Um Ihnen von einzelnen, wirklich glänzenden quantitativen Versuchsresultaten S. Utzinos eine Vorstellung zu geben, werde ich Ihnen diese Resultate in drei Tabellen mitteilen[2]). Die Daten dieser Tabellen zeigen deutlich, daß meine mechanische Methode auf Stoffe anwendbar ist, die in alle Klassen unserer chemischen Systematik hineingehören, und daß die nach dieser Methode hergestellten dispersoiden Lösungen mit Hinblick auf ihren Dispersitätsgrad, auf ihre Stabilität (z. B. über 1½ Jahre Lebensdauer) usw. keineswegs als minderwertig anzusehen sind im Vergleich zu den dispersoiden Lösungen, die nach anderen Methoden, z. B. durch Fällungsreaktionen erhalten worden sind.

Um meine Betrachtung der mechanischen Herstellungsmethode dispersoider Niederschläge und dispersoider Lösungen zu schließen, muß ich, meine Herren, noch erwähnen, daß diese Methode neuerdings auch technische Verwendung in den sogenannten, von H. Plauson[3]) konstruierten „Kolloidmühlen" gefunden hat.

[1]) Im Laboratorium für physikalische Chemie der Kaiserlichen Universität Kyoto; Direktor: Prof. Dr. Y. Osaka.

[2]) Ein Teil der Daten dieser Tabellen ist bereits in einer Abhandlung von S. Utzino in „Japanese Journal of Chemistry" **2**, 21 (1923) und „Koll.-Ztschr." **32**, 149 (1923) veröffentlicht worden; im übrigen Teil werden diese Daten von mir an dieser Stelle zum erstenmal aufgeführt.

[3]) Siehe H. Plauson, z. B. Ztschr. f. angewandte Chemie 469, 473 (1921).

Tabelle 1.

Nach Versuchen von S. Utzino.

1. Bezeichnung des Stoffes, der in dispersoidem Zustande erhalten wurde.	2. Bezeichnung des Stoffes, den man zusammen mit dem Stoffe 1 zerrieb, und die Temperatur der Zermahlung.	3. Dispersionsmedium	4. Zahl der Zermahlungen.	5. Summe der Zermahlungszeiten Minuten	6. Mittlere Größe der dispersen Teilchen, die nach in Rubr. 5 angegebener Zermahlungsdauer erreicht war in $\mu\mu$.	7. Konzentration der dispersen Phase im Liter des Dispersionsmediums in Gramm.	8. Farbe der dispersoiden Lösung in der Durchsicht.	9. Opaleszenz	10. Maximale Stabilität[1]).
I. Se (metallisch, kristallin)	Traubenzucker (anhydrisch) puriss von E. Merck. Zimmertemperatur.	Doppelt destilliertes Wasser; zum zweitenmal mit Silberkühler.	8	400	22,7	0,0034	Orangegelb.	Kaum merklich; die Lösung ist ganz klar.	Nach 1 Woche winzig-kleiner Niederschlag, bestehend aus gröber dispersen Teilchen. Nach 2 Monaten fast vollständige Koagulation. Maximale Stabilität: über 1½ Jahre.
II. Te (metallisch, kristallin)	Dasselbe.	Dasselbe.	3	150	71,5	0,0043	Rötlichbraun.	Merkliche Opaleszenz; die Lösung ist aber ganz durchsichtig.	Schon nach 24 St. Niederschlag bestehend aus grob-dispersen Teilchen; doch bleiben höher-disperse Teilchen in der Lösung. Maximale Stabilität: über 1½ Jahre.
III. S (rhombisch, kristallin)	Dasselbe.	Dasselbe.	3	150	54,9	0,0040	Rötlichorange	Blau-weißliche Lösung ganz durchsichtig	Grob-disperse Teilchen setzen sich schon binnen 24—48 St. ab, wobei ein spärlicher Niederschlag entsteht. Maximale Stabilität: ca. 1½ Jahr.
IV. $Al(OH)_3$ (deutliche Mikrokristalle)	Dasselbe.	Dasselbe.	4	200	59,8	0,0039	Fast wasserklar; farblos	Schwach bläulich.	Grob-disperse Teilchen setzen sich nach 24 St. ab, wobei ein spärlicher Niederschlag entsteht. Nach 10 Tagen ohne Veränderung. Maximale Stabilität: ca. 5 Monate
Va. $BaSO_4$ (deutliche Mikrokristalle)	Dasselbe	Dasselbe.	In reinem Wasser unbeständig; es bildet sich rasch ein Niederschlag						
Vb. $BaSO_4$ (deutliche Mikrokristalle)	Dasselbe	55% Äthylalkohol.	4	200	67,5	0,0039	Fast wasserklar; farblos	Schwach bläulich.	Grob-disperse Teilchen setzen sich nach 24 St. ab. Maximale Stabilität: ca. 5 Monate.
VIa. Sb_2S_3 (natürliche Kristalle)	Dasselbe.	Doppelt destilliertes Wasser; zum zweitenmal mit Silberkühler.	3 darunter 2 in mechanisch betriebenem Achatmörser.	1400	29,9	0,0031	Schwachdunkelbräunlichrot.	Nicht besonders stark.	Nach 72 St. spärlicher Niederschlag bestehend aus gröber-dispersen Teilchen. Maximale Stabilität: ca. 5 Monate.
VIb. Sb_2S_3 (künstlich hergestellte Kristalle).	Dasselbe.	Dasselbe.	4	200	36	0,0039	Rötlichgelb.	Schwach.	Nach 78 St. spärlicher Niederschlag bestehend aus gröber-dispersen Teilchen. Maximale Stabilität: ca. 5 Monate.
VII. Ag (dünne Silberfolie)	Dasselbe.	Dasselbe.	4	200	24,1 (Bei Sonnenlicht, 2 Wochen nach der Herstellung der Lösung bestimmt.)	0,00125 (Das Gewicht nach 24 St. abgesetzter, relat. grob-disp. Silberteilchen nicht mitgerechn.)	Gelb.	Merkliche Opaleszenz; nach Sedimentation gröber disperser Teilchen wird sie schwach.	Nach 24 St. setzen sich relativ gröber-disperse Teilchen ab. Klare, gelbe dispersoide Lösung. Maximale Stabilität: über 1 Jahr.
VIIIa. Hg	Dasselbe.	Dasselbe.	3	150	70	0,0322	Wenig durchsichtige Lösung; bei beginnender Durchsichtigkeit farblos.	Grau gefärbte Trübung.	Nach 24 St. Niederschlag am Boden; Lösung klar und farblos. Äußerst unstabil. Maximale Stabilität: ca. 1 Monat.
VIIIb. Hg	Dasselbe, die letzte Zermahlung bei Siedetemperatur der flüssigen Luft.	Dasselbe.	3 Die ersten zwei Zermahlungen in mechanisch betriebenem Achatmörser, die letzte bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft mit der Hand.	1400	Nach Sedimentation grob-disperser Teilchen hinterbleibt eine bräunlich gelbe disp. Lösung. Die Teilchengröße muß unter 70 sein; keine genauen Messungen ausgeführt.	0,3915	Anfangs undurchsichtig; nach Maß der Sedimentation grob-disp. Teilchen: charakteristische braungelbe Färbung.	Anfangs starke Trübung; nach Sedimentation grob-disperser Teilchen ist die dispersoide Lösung klar, aber deutlich opaleszierend.	Nach 24 St. haben sich die grob-dispersen Teilchen meist abgesetzt. Die dispersoide Lösung ist bräunlich-gelb. Nach 14 Tagen war die bräunlichgelbe Färbung noch durchaus merklich. Maximale Stabilität: über 1 Jahr.
IX. Au	Dasselbe, die letzte Zermahlung bei Siedetemperatur der flüssigen Luft.	Dasselbe.	3 Die dritte Zermahlung bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft.	150	85,8 Es sind aber zahlreiche grüne disperse Teilchen anwesend.	0,0984	Prächtigblau.	Dunkelgelb.	Nach 24 St. sind die Teilchen teilweise zu Boden gegangen; die Lösung ist aber immer noch blau (2½ Wochen). Maximale Stabilität: über 6 Monate.
Xa. Denaturiertes Eiereiweiß.	Eis, bei niederen Temperaturen (—80° C).	Dasselbe.	1	60	100	0,175	Farblos.	Schwach bläu-weißlich.	Nach ca. 1 Woche haben sich fast alle Teilchen abgesetzt.
Xb. Denaturiertes Eiereiweiß.	Traubenzucker. Zimmertemperatur.	Dasselbe.	4	240	ca. 106	0,0046	Farblos.	Sehr schwach bläulich-weißlich.	Nach 2 Monaten fast vollständige Koagulation.

[1]) In der vorliegenden Tabelle hat man unter dem Ausdruck „Maximale Stabilität" (Rubrik 10 der Tabelle) die Lebensdauer jener dispersoiden Lösung zu verstehen, die aus allen von S. Utzino bisher erhaltenen Lösungen des einen oder des anderen in der vorliegenden Tabelle [illegible] Stoffes die allerbeständigste war.

Ich muß bemerken, daß S. Utzino seine Arbeit nur für Se, Te und Ag dem Ziele, das er im Auge hatte, einigermaßen nahe gebracht hat; somit wären die Daten dieser Tabelle nicht etwa dahin zu interpretieren, daß man z. B. aus Sb_2S_3 nach der mechan[illegible] oder stabileren dispersoiden Lösungen herstellen kann als die in der Tabelle angegebenen u. dgl.

Tabelle 3.
Nach Versuchen von S. Utzino.

1. Bezeichnung des Stoffes, der in dispersoidem Zustande erhalten wurde.	2. Bezeichnung des Stoffes, den man zusammen mit dem Stoffe I zerrieb, und der Temperatur der Zermahlung.	3. Dispersionsmedium.	4. Zahl der Zermahlungen.	5. Summe der Zermahlungszeiten Minuten.	6. Mittlere Größe der dispersen Teilchen, die nach der in Rubrik 5 angegebenen Zermahlungsdauer erreicht war in $\mu\mu$.	7. Konzentration der dispersen Phase im Liter des Dispersionsmediums in g.	8. Farbe der dispersoiden Lösungen in der Durchsicht.	9. Opaleszenz.	10. A. Zeitperioden, nach denen das Auftreten eines Niederschlages zuerst bemerkt wurde. B. Zeitperioden, nach denen vollkommene Koagulation eintrat
I. Se (metallisch, kristallin)	Traubenzucker (anhydrisch) purissimum von E. Merck. Zimmertemperatur.	Doppelt destilliertes Wasser; zum zweiten Mal mit Silberkühler.	4	240	28,8	0,0025	Orange.	Klar; kaum merkbar	A. 2 Monate. B. Nach 9 Monaten ist noch keine vollkommene Koagulation eingetreten
II. S (rhombisch, kristallin)	Dasselbe.	Dasselbe	4	240	41,7	0,0025	Rötlichorange.	Bläulichweiß.	A. 1 Woche B. Ca. 8 Monate.
III. Te (metallisch, kristallin)	Dasselbe.	Dasselbe.	4	240	29,7	0,0025	Gelblichbraun.	Klar; kaum merkbar.	A. 2 Tage. B. Nach 10 Monaten ist noch keine vollkommene Koagulation eingetreten.
IV. $BaSO_4$ (deutliche Mikrokristalle)	Dasselbe.	50% Äthylalkohol. Zimmertemperatur.	4	240	38	0,0025	Farblos.	Schwach bläulich.	A. 1 Tag. B. Ca. 5 Monate
V. Sb_2S_3 (deutliche Kristalle)	Dasselbe.	Doppelt destilliertes Wasser; bei Zimmertemperatur.	4	240	33	0,0025	Gelblich.	Klar; kaum opaleszierend	A. 1 Monat. B. Ca. 5 Monate
VI. $Al(OH)_3$ (deutliche Mikrokristalle)	Dasselbe.	Dasselbe.	4	240	46,7	0,0025	Farblos.	Klar; kaum opaleszierend.	A. 1 Woche. B. Ca. 5 Monate
VII. Hg	Dasselbe.	Dasselbe.	3	(15 Stunden im mechanischen Achatmörser und 110 Min. mit der Hand) 1010	64,6	0,025	Orangebraun.	Stark (getrübt).	A. 1 Tag. B. Ca. 1 Monat.
VIII. Au (dünne Goldfolie)	Dasselbe.	Dasselbe.	4	540	68,1	0,054	Blau.	Schwach gelblich.	A. 1 Tag. B. Nach 6 Monaten ist noch keine vollkommene Koagulation eingetreten, die dispersoide Lösung ist deutlich blau gefärbt.
IX. Ag (dünne Silberfolie)	Dasselbe. Die letzte Zermahlung bei — 80° C.	Dasselbe.	5	250	24,8	0,0015 (nach Abfiltrieren der groben Teilchen).	Bräunlich.	Schwach.	A. 1 Tag. B. Nach 1 Jahr ist noch keine vollkommene Koagulation eingetreten; die dispersoide Lösung ist deutlich gelblichbraun.

Bemerkung: Die zwei letzten Beispiele (Au und Ag) dürften unsere besondere Aufmerksamkeit erregen; denn damit wird bestätigt, daß selbst so schmiedbare Metalle wie Au und Ag nach meiner Methode der mechanischen Zerkleinerung in den Zustand kolloider Lösungen übergeführt werden können. Ich habe auch nicht den geringsten Zweifel, daß es S. Utzino bald gelingen wird, nach meiner Methode auch eine rote dispersoide Goldlösung herzustellen. Es sei bemerkt, daß schon die bereits erhaltene blaue dispersoide Goldlösung zugleich auch feine grüne Ultramikronen enthält.

III. Die Vektorialität der Materie in allen ihren Zuständen[1]).

§ 35. Einleitendes.

Meine Herren! Nun gehe ich zu einer konzisen Darlegung jenes Teiles meiner Untersuchungen über, auf die ich persönlich besonderes Gewicht lege, und die sich auf den Beweis meiner Theorie der Vektorialität (Kristallinität) der Materie in allen ihren Zuständen beziehen.

Wie Sie weiter aus dem historischen Teil meines Vortrages (s. unten) ausführlicher erfahren werden, entstand die Vermutung oder die Idee von der Kristallinität sämtlicher fester Stoffe gegen Ende des 18. oder Anfang des 19. Jahrhunderts und hatte M. L. Frankenheim zu ihrem glänzendsten Vertreter und Verteidiger. Nun war es aber damals unmöglich, diese Idee, sei es theoretisch oder experimentell, zu begründen, und so hat sie der Lehre von der Amorphie, die von J. N. Fuchs vertreten war, Platz geben müssen. Zu unserer Zeit ist diese Lehre besonders von G. Tammann befürwortet worden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß, als ich (1907) meinen Satz von der Vektorialität der Materie[2]) aussprach, die Amorphielehre von Fuchs-Tammann die herrschende, allerseits anerkannte Lehre war.

Hier muß ich Sie darauf ganz besonders aufmerksam machen, daß mein Satz von der Vektorialität der Materie nicht einzig und allein die Begründung der Idee M. L. Frankenheims und seiner Zeitgenossen von der Kristallinität der festen amorphen Körper war, sondern weit darüber hinaus war es die Behauptung, daß die Materie nicht nur in ihrem festen Zustande (was auch M. L. Frankenheim vermutet hatte), sondern auch im

---

[1]) Gegen die erste Auflage dieses Buches (Kyoto 1921) sind die Paragraphen 36—47 des vorliegenden Teiles ohne jede Veränderung geblieben, mit Ausnahme einiger technischer Veränderungen (z. B. eine neue Paragraphennumeration), stilistischer (bei der Bearbeitung der Übersetzung durch Dr. A. Kuhn) und der Beifügung einer Bemerkung zu § 43 über die Ansichten C. V. Ramans und W. H. Braggs hinsichtlich der Struktur der Flüssigkeiten. Obgleich ich jetzt (1923) von der neueren Literatur der Frage (was nach der zweiten Hälfte des Jahres 1914 erschien) mehr oder weniger vollständig Kenntnis genommen habe, bin ich dabei durch nichts veranlaßt worden, die ursprüngliche Redaktion der Paragraphen 36—47 irgendwie umzuändern.

[2]) Ausführlicher darüber: siehe unten: Historischer Teil.

flüssigen, gasförmigen, gelösten usw. Zustande, kurz, in allen ihren übrigen Zuständen vektorial ist.

Mit anderen Worten, ich behauptete, daß die Vektorialität eine innewohnende Eigenschaft der Materie ist, die durch Übergänge in den einen oder in den anderen Zustand nicht vernichtet werden kann.

Es dürfte wohl vielen von Ihnen, meine Herren, wohlbekannt sein, daß vom energetischen Standpunkte aus betrachtet die Materie nichts anderes ist als ein Aggregat oder ein Komplex in Raum und Zeit koexistierender, verschiedener Energien (siehe z. B. Wilhelm Ostwald, Vorlesungen über Naturphilosophie).

Darum ist vom energetischen Standpunkte aus mein Satz von der Vektorialität der Materie nichts anderes als der Satz von der Existenz von Energien in diesem Komplex, den wir durch das Wort „Materie" bezeichnen, von vektorialen Energien, welche natürlich, da sie ja Energien sind, bei den Zustandsänderungen dieses Komplexes[1]) unvernichtbar sind.

§ 36. Die indirekten und direkten Beweise der Kristallinität (Vektorialität) der Teilchen amorpher und kolloider Niederschläge und kolloider Lösungen.

Die Kristallinität der Teilchen amorpher Niederschläge, kolloider Niederschläge und kolloider Lösungen wird auf indirekte Weise durch die oben mitgeteilten Tatsachen des allmählichen Übergangs deutlich kristallinischer, feinkörniger Niederschläge in amorphe und kolloide in dem Maße, wie sich ihre Körner verkleinern, bewiesen, ferner durch das Ausscheiden deutlicher Kristalle aus kolloiden Lösungen im Laufe der Zeit usw.

Um die direkten Beweise der Kristallinität hochdisperser, fester Teilchen möglichst kurz darzulegen, sei eine Abhandlung benutzt, welche im Jahre 1915[2]) in russischer Sprache in dem Journal der Russischen Chemischen Gesellschaft erschien: „Die Ultramikroskopie der Kristallisationsphänomene"[3]).

---

[1]) Eingehender über diese energetische Auffassung der Vektorialität der Materie, siehe P. P. v. Weimarn, Nachrichten des Ural-Berginstitutes **1**, Abteilung 1, S. 3 (1918/19). Vgl. auch: Ibid. Abteilung II, S. 1.

[2]) Die erwähnte Abhandlung wurde in den Jahren 1911—1912 verfaßt (Kolloid-Ztschr. **11**, 241 (1912)), doch konnte sie in deutscher Sprache bis jetzt aus von dem Autor unabhängigen Gründen nicht veröffentlicht werden.

[3]) §§ 37, 38, 39, 40, 41 und 42 sind fast wörtlich aus dem Russischen des oben erwähnten Aufsatzes übersetzt worden.

Für die Materie, welche sich in einem so hohen Zerkleinerungs- oder Dispersitätsgrade befindet, daß das Mikroskop schon nicht mehr die kristallinische Form einzelner Teilchen zu unterscheiden erlaubt, gibt es mehrere Methoden, welche uns die Möglichkeit bieten, ganz fehlerlos das Vorhandensein von Vektorialität bei diesen feinsten Massen der Materie zu entdecken. Einzeln genommen dürfte jede von diesen Methoden, ihre zweckmäßige Anwendung vorausgesetzt, für die Lösung des Problems, ob das zu untersuchende hochdisperse Teilchen der Materie vektorial ist, genügen. In Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad und auch von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Dispersionsmediums, in welchem sich die zu untersuchenden dispersen Teilchen befinden, muß man je nachdem die eine oder andere Methode benutzen, um das Vorhandensein von Vektorialität zu beweisen oder diese aufzudecken.

Die einfachste Methode ist die auf der wichtigsten Eigenschaft der vektorialen Materie, der vektorialen Wachstumsfähigkeit, basierte Methode.

§ 37. Vektoriale Wachstumsfähigkeit der hochdispersen Teilchen (Methode A).

Wenn wir ein größeres, makroskopisches Bruchstück eines Kristalles von ganz unregelmäßiger Form haben, sind wir in der Lage, die Vektorialität dieses Bruchstücks dadurch nachzuweisen, daß es, in eine gesättigte Lösung gebracht, mit der Zeit eine regelmäßige kristallinische Begrenzung erhält. Ebenso könnten wir die Vektorialität dieses Bruchstücks durch Einbringen in eine übersättigte Lösung beweisen; denn es würde sich dabei aus dem Bruchstück ein Kristall oder eine Druse von Kristallen regelmäßiger Form entwickeln.

Hochdisperse Teilchen werden von unserem Auge mittels optischer Instrumente als unregelmäßige Stoffteilchen, zuweilen der Kugelform nahekommend, wahrgenommen, was von verschiedenen Ursachen herrührt; eine von diesen Ursachen ist rein optischer Natur: die Entstellung der Form infolge der Diffraktionserscheinungen usw., welche bei mikroskopischer Untersuchung hochdisperser Teilchen unvermeidlich sind; doch kann die Form der Teilchen natürlich auch in Wirklichkeit unregelmäßig sein, wenn das disperse Teilchen ein Bruchstück eines Kristalls z. B. eines

kristallinischen Skeletts (s. oben) ist. Es ist fast unmöglich, unmittelbar nachzuweisen, ob das in Frage kommende Teilchen in Wirklichkeit eine unregelmäßige Form hat (Bruchstück eines Kristalls), oder ob diese Unregelmäßigkeit nur scheinbar ist; doch gelingt es zuweilen, das Zerfallen eines Kristalls in hochdisperse Teilchen zu beobachten. Für den Nachweis der Vektorialität nach der Methode, welche hier behandelt wird, ist es ganz unwesentlich, ob das in Untersuchung begriffene disperse Teilchen eine Zusammenhäufung von noch kleineren Teilchen, ein Kristallbruchstück von unregelmäßiger Form oder schließlich ein regelmäßiger Kristall ist, dessen Form durch optische Nebenerscheinungen verunstaltet wurde. Diese Methode sieht auch von der Frage ab, ob die Form des Kristalls bei hohem Dispersitätsgrade durch den Einfluß physikalisch-chemischer Faktoren auf die (im Verhältnis zur Masse) stark entwickelte Oberfläche des hochdispersen kristallinischen Teilchens entstellt wird oder nicht.

Das einzige, was für diese Methode von wesentlicher Bedeutung ist, ist die Tatsache, daß das Teilchen (resp. die Teilchen) ununterbrochen vektorial wächst.

Es könnte ein skeptischer Zuhörer die Bemerkung machen, daß die Anwendung der uns interessierenden Methode das aufgestellte Problem nicht eindeutig beantworten kann; denn ein hochdisperses Teilchen kann sich auf zwei Wegen entwickeln.

Der erste Weg ist das direkte Anwachsen eines hochdispersen Kristalls zu einem größeren Kristalle; der zweite Weg ist komplizierter: das disperse Teilchen stellt ursprünglich einen Tropfen übersättigter Lösung vor, welcher erst während seines Wachstums kristallisiert, und erst von diesem Momente ab fängt das eigentliche vektorielle Wachsen an.

Doch ist es nicht schwer, sich zu überzeugen, daß man in den Fällen der Entstehung hochdisperser Tropfen einer übersättigten Lösung (diese Fälle dürfen aber keineswegs auf alle Arten der Kristallisation ausgedehnt werden) immer solche Bedingungen schaffen kann, bei denen diese ultramikroskopischen oder äußerst kleinen, mikroskopischen Tropfen bis zu einer Größe anwachsen können, welche auch nicht den geringsten Zweifel läßt, daß es wirklich Tropfen sind.

Wenn man diese Methode für hochdisperse Niederschläge anwenden will, so muß man deren Löslichkeit im Dispersionsmittel künstlich erhöhen; denn sonst verläuft der Wachstumsprozeß viel zu langsam.

Sollten wir den zu untersuchenden ultramikroskopischen Niederschlag als eine Anhäufung solcher Tropfen ansehen, so erhebt sich die Frage, inwiefern diese Löslichkeitserhöhung die Stabilität der Tropfen bewirken wird. Es ist einleuchtend, daß bei Erhöhung der Löslichkeit der Übersättigungsgrad erniedrigt und zugleich die Übersättigungsbeständigkeit der Tropfen begünstigt wird. Wir können uns leicht davon an den mikroskopischen Tropfen einer übersättigten Lösung z. B. des $MnSO_4$, bei der Bildung eines flüssigen Niederschlags durch Eingießen von Alkohol in eine wässerige $MnSO_4$-Lösung und auch an den ultramikroskopischen Tropfen übersättigter Agar- und Gelatinelösungen[1]) usw. überzeugen.

Im allgemeinen muß bemerkt werden, daß die Übersättigungs- und die Unterkühlungszustände sich unter vergleichbaren Bedingungen bei kleinen Tropfen länger erhalten als bei großen.

So gibt also die Methode zum Nachweise der Vektorialität, welche auf der vektorialen Wachstumsfähigkeit beruht, eine definitive, eindeutige Antwort auf das Problem, zu dessen Lösung sie gebraucht wurde. Hier muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß diese Methode nur für bereits entstandene, ultramikroskopische Teilchen anwendbar ist, und daß das Problem der ursprünglichen Bildungsweise der feinsten Überultramikronen aus Atomen oder Molekülen außerhalb ihres Gebiets liegt.

§ 38. Vektoriale Orientierung hochdisperser Teilchen in die Ferne (Methode B).

„Man findet zuweilen," schreibt M. L. Frankenheim in seinem Werke: ‚Die Lehre von der Kohäsion' (Breslau 1835), „daß Kristalle von einer erkennbaren Größe in einer Auflösung schweben, bis sie sich in paralleler Lage aneinanderlegen.

Dieses hat Chamberlain (Ann. of Phil. 1823, VI, 131) am Naphthalin, Wöllner (Kastn. Arch. 1825, VI, 370) am eisenblausauren Kali und Planiava (Kastn. Arch. 1827, X, 42) am salzsauren Baryt und chlorsauren Kali beobachtet.

Man erklärte auch dieses durch eine Wirkung in die Ferne. Es ist aber nur ein Beweis von der Fähigkeit zweier sich berührender und in einer Flüssigkeit schwebender Kristalle, sich so lange zu verschieben, bis sie in eine, ein bleibendes Gleichgewicht zulassenden Lage gekommen sind.

Die Kristallisationskraft bestimmt also das Entstehen des Kristalls, sein Fortwachsen, die Bildung seiner Nebenflächen und die Art der Verbindung sowohl

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, 106—107, 116; Abb. 11 und 12 (Dresden 1911, Verlag Th. Steinkopff).

zwischen homogenen als zwischen heterogenen Kristallen und aller Wahrscheinlichkeit nach auch zwischen einem Kristall und einem festen Körper, bei dem man keine Kristallisation wahrnehmen kann. Die Kraft selbst wirkt zwar immer nur auf die Oberfläche, aber sie läßt im Innern des Kristalls als ein Produkt ihrer Tätigkeit die Struktur zurück; denn vermutlich ist es dieselbe Kraft, welche zwei homogen getrennte Kristalle in eine parallele Lage bringt, die auch im Innern zwei Teile mit einer von der Richtung abhängigen Intensität zusammenhält, und die den äußeren Kräften entgegenwirkt" (S. 358 u. 362).

Wenn man unter der „Wirkung in die Ferne" der Kristallisationskraft die unmittelbare Wirkung der vektorialen Atom- oder Molekularkohäsion auf große Entfernungen versteht, so ist es klar, daß eine derartige Wirkung unmöglich ist; denn die unmittelbare Wirkung der Molekularkräfte ist auf verschwindend kleine Entfernungen beschränkt. Wenn aber unter der „Wirkung in die Ferne" die indirekte Wirkung der Kristallisationskraft auf mikroskopisch wahrnehmbare Entfernungen gemeint wird, so werden wir durch folgende Erwägungen zu der Annahme dieser Wirkung veranlaßt: Die Vektorialität eines Kristalls übt ihren Einfluß auf die meisten seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften, zu denen auch die Adsorption und die Löslichkeit der Kristallflächen mitzurechnen sind, aus. Ein in seinem Dispersionsmedium schwebender Kristall ist von einer Hülle dieses Mediums umgeben, deren Dicke ebenso wie der Grad ihrer Sättigung an dem Stoffe des Kristalls an verschiedenen Kristallflächen verschieden ist oder, allgemein ausgedrückt, durch die Richtung im Raume bedingt ist. Infolge der Konzentrationsdifferenzen müssen natürlich in der Lösungshülle Diffusionsströme entstehen, welche auch vektorial sind. Auf diese Weise bildet sich um den Kristall infolge der Wirkung der Kristallisationskraft auf die nächstliegenden Teile des Dispersionsmediums ein „Vektorialfeld", dessen Erstreckung Dimensionen hat, welche innerhalb des Sehvermögens unserer besten optischen Apparate liegen.

Wenn in einem mit einem kristallinischen Stoffe gesättigten Dispersionsmedium mehrere Kristalle schweben, so werden sie, ehe sie in paralleler Richtung zusammengewachsen sind, schon in einer gewissen Entfernung voneinander sich mehr oder weniger streng parallel zueinander unter dem Einflusse ihrer „Vektorialfelder" orientieren. Eine „ein bleibendes Gleichgewicht zulassende" Lage wird von den Kristallen nicht sofort erreicht, und vor ihrem parallelen Zusammenwachsen, wozu ein Verdrängen oder ein Zerreißen der die Kristalle umgebenden Dispersionsmediumshüllen er-

forderlich ist, sind die Kristalle schon in einiger Entfernung voneinander nach den Symmetriegesetzen gerichtet worden.

Jetzt können wir uns leicht einen richtigen Begriff von den Bedingungen machen, unter denen die Beobachtung ähnlicher Orientierungen der dispersen Kriställchen am bequemsten auszuführen wäre.

Kristalle mit sich voneinander besonders scharf unterscheidenden Flächenlöslichkeiten, welche sich in einem diese Kristalle merklich lösenden Medium befinden, sind am besten als Objekte für die uns interessierenden Beobachtungen geeignet; denn unter den aufgestellten Bedingungen entstehen infolge beträchtlicher Konzentrationsdifferenzen und beträchtlicher absoluter Mengen des durch Ströme übergetragenen Stoffes um die Kristalle besonders „mächtige" Diffusions-Vektorialfelder, welche der desorientierenden Wirkung der Brownschen Bewegung und anderen desorientierenden Faktoren gegenüber widerstandsfähig sind. Die oben aus Frankenheims Werke zitierten Beobachtungen des parallelen Zusammenwachsens der Kristalle sind gerade an merklich löslichen Stoffen gemacht worden.

In hochdispersen und konzentrierten Systemen schwer löslicher Stoffe wird oft ein Teil der dispersen Teilchen der Beobachtung entzogen; es werden in solchen Systemen nur die größeren und voneinander merklich weit abstehenden Teilchen wahrgenommen. Deswegen erscheinen in diesen Systemen bei symmetrischer Anordnung der dispersen Teilchen die Entfernungen zwischen einzelnen Teilchen größer, als sie in Wirklichkeit sind; denn ein Teil der dicht angeordneten Zwischenteilchen entzieht sich der Beobachtung.

Dieser soeben auseinandergesetzte Nachweis der Vektorialität hochdisperser Teilchen bietet, obgleich er von hohem theoretischem Interesse ist, größere Schwierigkeiten für seine Anwendung als die früher (§ 37) beschriebene Methode; denn die symmetrische Anordnung der dispersen Teilchen kann schon durch desorientierende Faktoren von sehr schwacher Intensität leicht aufgehoben werden.

Für einen theoretischen Kristallographen ist die Untersuchung aller möglichen Fälle der verschiedenen Anordnungen disperser Teilchen in Abhängigkeit von der Symmetrie der „Vektorialfelder", die diese Teilchen umgeben, unstreitbar ein wichtiges Problem; ich bin natürlich nicht berufen, mich mit der Lösung eines Problems zu befassen, welches über die Grenzen meines speziellen Arbeitsgebietes hinausgeht.

§ 39. Unmittelbare Verbindung hochdisperser Teilchen zu Kristallen oder Berührungsumkristallisation (Methode C).

Damit zwei in einer gewissen Entfernung voneinander befindliche Teilchen sich verbinden können, sind folgende Bedingungen erforderlich: 1. Diese Teilchen müssen auf irgendeine Weise den größten Teil des Wegs, welcher sie voneinander trennt, durchlaufen; sie müssen nämlich einander so nahetreten, bis die „Vektorialfelder", die die Teilchen umgeben, in Berührung kommen. 2. Ferner ist es nötig, daß die Teilchen sich noch weiter um die Dicken ihrer Vektorialfelder fortbewegen, damit ihre Oberflächen so dicht aneinander kommen, daß sie sich innerhalb der Atom- oder der molekularen Wirkungssphären befinden. 3. Schließlich muß dieser letztere Abstand durch die Wirkung der vektorialen Kohäsion sich noch mehr verringert haben, damit sich aus zwei Teilchen ein einziges kristallinisches Teilchen bilden kann. Nur die zwei letzteren Annäherungsstadien werden von der „Kristallisationskraft" bewirkt; die verschwindend kleinen Entfernungen, um welche sich die Teilchen im dritten Stadium bewegen, sind mittels moderner optischer Apparate nicht wahrnehmbar; im zweiten Stadium können auch nur die ersten Momente der Annäherung der Teilchen und auch das nicht immer mittels moderner Untersuchungsmethoden erfaßt werden.

Das erste Anrückungsstadium der Teilchen kann durch die Brownsche Bewegung oder durch Wärme- und Konzentrationsströme oder schließlich durch das Steigen und Sinken der Teilchen zwischen Oberfläche und Boden des Gefäßes infolge der verschiedenen Dichten der dispersen Phase und des Dispersionsmediums verursacht werden. Die Wege, welche die Teilchen in diesem Stadium zu machen haben, sind unvergleichlich größer als die kleinen Strecken, die von den Teilchen in den zwei letzten Stadien überwunden werden.

Doch verläuft das Aneinanderrücken der Teilchen im zweiten Stadium trotz der kleinen Entfernungen der Teilchen voneinander sehr langsam, wenn der Stoff nicht merkbar löslich ist. Bei einer merklichen Löslichkeit geschieht bei gegenseitigem Berühren der Vektorialfelder der Teilchen ein schnelles Zusammenwachsen durch die Vermittlung des in diesen Vektorialfeldern in Lösung befindlichen Stoffs. In der Tat verändern sich die Löslichkeitsbedingungen der Teilchen bei ihrem Aneinanderrücken, und die Teil-

chen löten sich vermittels des sich in den Vektorialfeldern in Lösung befindenden Stoffes zusammen.

Deswegen wäre ein wahres, unmittelbares Zusammenwachsen disperser Teilchen von nicht allzuhohem Dispersitätsgrade, d. h. ein Zusammenwachsen ohne Mitwirkung des Lösungsmittels nur fü absolut unlösliche Stoffe möglich; ob aber solche Stoffe in der Natur überhaupt existieren, ist stark zu bezweifeln. Man darf nicht vergessen, daß der Dispersitätsgrad die Löslichkeitsgröße beeinflußt, und daß Teilchen von höheren Dispersitätsgraden durch eine dichtere Atmosphäre der wahrgelösten Stoffe umhüllt sind als die gröberdispersen.

So ist es einleuchtend, daß, je weniger der Stoff löslich ist, je mehr er „verunreinigt" ist (s. oben), sich desto langsamer — ceteris paribus — die Verbindung disperser Teilchen zu einem homogenen kristallinischen Ganzen vollzieht, und desto länger diese Teilchen ihren Zustand schwammartiger Aggregate beibehalten können.

Um sich eine klare Vorstellung von dem Verbindungsprozesse disperser Teilchen zu einem kristallinischen Ganzen zu machen, darf das Zahlenverhältnis der dispersen Teilchen in einer Volumeneinheit zu den wahrgelösten Molekülen in derselben Volumeneinheit keinesfalls vernachlässigt werden. Es ist klar, daß, je geringer die Anzahl disperser Teilchen in der Volumeneinheit, desto wichtiger die Rolle ist, die den wahrgelösten Molekülen oder überhaupt den allerfeinsten der überultramikroskopischen Teilchen im Sinne der Verbindungsförderung zukommt. Eben darum wurde bei dispersoiden Lösungen sehr schwacher Konzentrationen ein Zusammenwachsen disperser Teilchen zu Kristallen beobachtet (Traube-Mengarini und Skala), weil dabei der molekulargelöste Teil des Stoffes eine wichtige Rolle gespielt hat.

Auf Grund des oben Gesagten darf von dem „absolut unmittelbaren" Zusammenwachsen disperser (nicht allzu hochdisperser) Teilchen zu Kristallen nur in dem Sinne die Rede sein, als es ein theoretisch denkbarer Grenzfall ist, dem die reellen Fälle in dem Maße, wie sich die Löslichkeit des Stoffes Null nähert, zustreben, und nicht ein reeller Fall.

Der Grad der „Unmittelbarkeit" des Zusammenwachsens hängt auch vom Dispersitätsgrade ab. Wenn wir den Atomen und den Molekülen eine Fähigkeit zum unmittelbaren Zusammenwachsen zuschreiben, müssen wir diese Fähigkeit auch für die feinsten dis-

persen Teilchen, deren Dimensionen kaum die der Moleküle um sehr viel überschreiten, annehmen. Das unmittelbare Zusammenwachsen ist also den Molekülen (Atomen) und den allerfeinsten der dispersen Teilchen, welche ihren Größen nach den Molekülen am nächsten stehen[1]), eigen.

Man kann sagen, daß die dispersen Teilchen um so unmittelbarer zusammenwachsen, je kleiner und je verschwindend weniger löslich sie sind.

Indem ich jetzt zu der Untersuchung des dritten Stadiums des Anrückens disperser Teilchen übergehe, muß ich bemerken, daß nur das Endresultat dieses Stadiums versuchsmäßig beobachtet werden kann: man kann nämlich beobachten, daß nach Verlauf eines gewissen Zeitraums Anhäufungen ultramikroskopischer Teilchen von unregelmäßigen Formen einen ununterbrochenen Kristall bilden. Sehr selten gelingt es, auch das zweite Stadium d. h. das symmetrische Anordnen hochdisperser Teilchen zu beobachten; denn wir können ihre Form nicht unterscheiden; nur in den Fällen radialer Anordnung disperser Teilchen (Sphärolyte) tritt das zweite Stadium augenscheinlich hervor.

Es ist sehr schwer zu entscheiden, welcher Teil der gesamten Arbeit auf die unmittelbare Wirkung der Kristallisationskraft, und welcher auf die Wirkung des Lösungsmittels in den Stadien 2 und 3 zurückzuführen ist; denn die Verbindung mehrerer disperser Teilchen zu einem Kristalle ist das Resultat beider Wirkungen. Man kann nur, wie oben erläutert, sagen, daß für einen verschwindend wenig löslichen Stoff die unmittelbare Wirkung der Kristallisationskraft die Wirkung des Lösungsmittels überwiegt.

Die Faktoren, welche die Geschwindigkeit der unmittelbaren Aggregatsumgestaltung ultramikroskopischer Teilchen zu einem Kristalle beeinflussen oder, anders ausgedrückt, die Faktoren, welche die Geschwindigkeit der „Berührungsumkristallisation" bedingen, wurden schon früher im vorliegenden Vortrage[2]) auseinandergesetzt.

Es sei hier noch bemerkt, daß der Bildungsprozeß eines Kristalls auf Kosten der dispersen Teilchen, wie wir später sehen werden, nicht selten eine Reihe unbeständiger Zwischenstadien, die miteinander eng verbunden sind, durchlaufen muß.

---

[1]) Es handelt sich hier um feste Teilchen, aber nicht um weiche oder flüssige.

[2]) Vgl. auch P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte **1**, 342—348 (1910) und „Grundzüge der Dispersoidchemie", 24—28 (Dresden 1911, Verlag Th. Steinkopff).

§ 40. Löslichkeit, Konzentration, Lösungsvolumen, Zeit und Größe der dispersen Teilchen.

Ein Forscher muß unbedingt zu der tiefsten Überzeugung von der Kristallinität der Materie in ihren hochdispersen Zuständen gelangen, wenn er die Kristallisationsphänomene irgendeines Stoffes in eine Reihe Dispersionsmedien, die progressiv abnehmende Lösungsfähigkeiten diesem Stoffe gegenüber besitzen, untersucht.

Wenn dieser Forscher als Untersuchungsobjekt NaCl und als Dispersionsmedien Methylalkohol und Gemische von Propylalkohol mit Äther nimmt, wobei der Gehalt an Propylalkohol in diesen Gemischen sich progressiv von 100 % bis 0 % verändert, so wird er sehen, daß es immer schwerer wird, deutliche NaCl-Kristalle zu erhalten in dem Maße, wie die Lösungsfähigkeit des Dispersionsmediums abnimmt, und wie die Zusammensetzung des Dispersionsmediums dem reinen Äther näherkommt (s. oben). Wenn für die Entstehung von NaCl-Kristallen aus einer Lösung in Methylalkohol ein Tropfen der Lösung und einige Minuten Zeit genügen, so würde der Experimentator, um dieselben Kristalle aus reinem, wasserfreiem Äther zu erhalten, weder die nötige Zeit haben noch geeignet große Gefäße in seinem Laboratoriumsvorrate finden, in denen er die Lösung einem langsamen Verdampfen unterwerfen könnte. Diese letztere Tatsache berechtigt uns zwar zu behaupten, daß das NaCl praktisch in Äther unlöslich ist, und daß eben darum die Herstellung von NaCl-Mikro-Kristallen aus Ätherlösungen praktisch umständlich ist, doch sind wir keinesfalls berechtigt, daraus zu schließen, daß das NaCl kein kristallinischer Stoff ist. So gering auch die Löslichkeit von NaCl in Äther sein mag, ist es aber dennoch möglich, aus seiner Ätherlösung einen großen, ja sogar einen beliebig großen NaCl-Kristall zu erhalten; dazu muß das Volumen V der Lösung, entsprechend der verschwindend kleinen Löslichkeit (L) groß, die Verdampfungsgeschwindigkeit (W) verschwindend klein und die Zeit (t) des Versuchs außerordentlich groß sein.

Natürlich können die Größen V, W und t bei verschwindend kleiner Löslichkeit (L) Werte erhalten, die das Vermögen eines Experimentators weit überschreiten, doch gibt uns auch diese Tatsache nicht das Recht zu behaupten, daß die dispersen NaCl-Teilchen, welche bei dem Niederschlagen dieses Stoffes aus ätherischem Dispersionsmedium entstehen, nicht kristallinisch sind. Sie

sind eben kristallinisch und zwar nicht nur darum, weil ihre Kristallinität durch eine der drei Methoden A, B und C bewiesen werden kann, sondern man kann von ihrer Kristallinität a priori überzeugt sein.

Natürlich können nur die Forscher eine derartige apriorische Überzeugung haben, die die „Relativität" der Naturphänomene im allgemeinen und den Kristallisationsprozeß im einzelnen tief durchdacht haben.

§ 41. Experimentelle Anwendung der Methoden A, B und C.

Die Methode A wurde mit großem Erfolge bei der Untersuchung des Einflusses der Konzentration der reagierenden Lösung und der Löslichkeit auf die Struktur der Niederschläge angewandt (1905—1908)[1]. Die Erscheinungen, auf denen die Methoden B und C basiert wurden, habe ich zum erstenmal bei den $BaSO_4$-Gallerten beobachtet, wo sich disperse Teilchen in radiale Sphärolythe[2]) anordneten. Später haben Pelet-Jolivet[3]), Traube-Mengarini[4]) und Scala und Amman[5]) gleichfalls die „unmittelbare" Verbindung disperser Teilchen zu Kristallen beobachtet (§§ 39 und 40).

Anläßlich der interessanten und wertvollen Arbeiten von Traube-Mengarini sei bemerkt, daß ich ihre Ansicht, daß das „Bleioxyhydrat in Wasser vollständig unlöslich ist", und daß folglich ihre Beobachtungen der Kristallisation des Bleioxyhydrats sich dem Wesen nach von meinen Beobachtungen über $BaSO_4$, $Al(OH)_3$ und viele andere Stoffe[6]) unterscheiden, in keinem Falle teilen kann. Es ist mir wohlbekannt, daß das Bleioxyhydrat zwar außerordentlich wenig, aber immerhin kristalloid-löslich ist, und darum sind seine Kristalle längst erhalten worden[7]). Ferner

[1]) So z. B. meine Artikel: „Zur Lehre von den Zuständen der Materie", Kolloid-Zeitschrift **3**, 282; **4**, 27, 123, 198, 252, 315; **5**, 62, 117, 151, 212 (1905—9).

[2]) P. P. v. Weimarn, z. B. Kolloid-Ztschr. **2**, 335 (1908); Kolloidchem. Beihefte **1**, 364 (1910).

[3]) L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, 34—41 (Dresden 1910, Verlag Th. Steinkopff).

[4]) M. Traube-Mengarini und A. Scala, Kolloid-Ztschr. **6**, 243—244 (1910).

[5]) T. Amman, Kolloid-Ztschr. **6**, 235 ff.; **7**, 70 ff. (1910).

[6]) S. z. B. meine Schrift: „Zur Lehre von den Zuständen der Materie", Kolloid-Zeitschrift. Vgl. Anm. 1.

[7]) S. z. B. Henri Moissan, „Traité de chimie minérale", T. IV, 990 (1905).

kann ich überhaupt nicht die Existenz absolut unlöslicher Stoffe zugeben und halte die Meinung aufrecht, daß auch die Metalle gleich anderen Stoffen in Wasser[1]) kristalloid-löslich sind. Die Bildung der Kristalle war unter den von Traube-Mengarini aufgestellten Bedingungen durch dieselben Ursachen wie auch in anderen Fällen der Kristallisation verschwindend wenig löslicher Stoffe hervorgerufen (s. oben und auch meine früheren Abhandlungen). Bei dieser Gelegenheit sei noch bemerkt, daß bei dem Niederschlagen relativ großer Mengen hochdispersen Niederschlags von einem wirklich verschwindend wenig löslichen Stoffe wie z. B. $CuCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ usw. in Benzol sehr lange Zeit keine Bildung von Mikro-Kriställchen aus dispersen Teilchen beobachtet werden konnte; ein solcher Niederschlag hat sich auch nach drei Jahren (unter wasserfreiem Benzol) nicht in deutliche Mikro-Kristalle umkristallisiert, und sein Dispersitätsgrad hat sich überhaupt verhältnismäßig wenig verändert.

§ 42. Wahrscheinlichkeit der Vektorialität der Atome und der Moleküle.

Die Tatsache, daß disperse Teilchen von hohem Dispersitätsgrade die Eigenschaft der Vektorialität beibehalten, macht die Voraussetzung der Vektorialität der Atome und der Moleküle sehr wahrscheinlich; diese Vektorialität kann sich nicht summar bei dem gasförmig-flüssigen Zustande infolge der großen Beweglichkeit der Atome und der Moleküle offenbaren; ebenso wird die summare Orientierung disperser Teilchen nach den Symmetriegesetzen nebeneinander durch die lebhafte Brownsche Bewegung dieser Teilchen zuweilen dauernd verzögert. Die Beweisgründe der Vektorialität der Atome und der Moleküle haben genau denselben Charakter wie die Beweisgründe der Realität ihrer Existenz, was durch die folgende Gegenüberstellung illustriert werden kann:

Die Urheber der kinetischen Theorie haben die Existenz der Atome und der Moleküle vorausgesetzt und die Gesetze ihrer Bewegung und ihrer räumlichen Verteilung abgeleitet.	Die Urheber der geometrischen Kristallographie haben vorausgesetzt, daß Atome und Moleküle bei der Kristallisation eine vektoriale Kohäsionsfähigkeit besitzen, sich nebeneinander nach den Symmetriegesetzen anordnen und

[1]) S. W. Nernsts Theorie der galvanischen Ketten; auch J. Pionchons Arbeit „Über das Lösen von Kupfer", Academie des Sciences (1. April 1912).

	in dieser Anordnung sich mehr oder weniger dauerhaft fixieren.
Die Dispersoidologie (Svedberg, Perrin u. a.) hat experimentell bewiesen, daß sich die dispersen Teilchen nach denselben Gesetzen wie die hypothetischen Atome und Moleküle bewegen und räumlich verteilen.	Die Dispersoidologie hat experimentell bewiesen, daß die dispersen Teilchen sich vor ihrem Zusammenwachsen zu einem kristallinischen Ganzen nach den Symmetriegesetzen anordnen und eine vektoriale Kohäsionsfähigkeit besitzen; denn sie verbinden sich zu Kristallen.
Daraus wird der Schluß gezogen, daß Atome und Moleküle real sind.	Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß Atome und Moleküle vektorial sind.

In dem ersten Falle ist der Beweis, daß die quantitativen Bewegungsgesetze der hypothetischen Atome und Moleküle den dispersen Teilchen eigen sind, gegeben; in dem zweiten Falle ist bewiesen, daß auch die vektorialen Eigenschaften der hypothetischen Atome und Moleküle den Teilchen von genügend hohem Dispersitätsgrade eigen sind.

Ich erlaube mir, meine tiefste Überzeugung auszusprechen, daß der zweite Satz durch langjährige Untersuchungen vollkommen bewiesen ist[1]).

§ 43. Vektorialität der Teilchen, welche sich in wahren Lösungen, in Flüssigkeiten und in Gasen befinden.

Der oben angeführte Beweis der Vektorialität der Moleküle und der Atome ist natürlich eine Extrapolation. Doch gibt es außer dieser Extrapolation noch theoretische Wege, welche uns mit unbedingter Notwendigkeit zu demselben Schlusse führen, daß die sich in wahren Lösungen, in Flüssigkeiten und in Gasen befindenden Teilchen vektorial sind. Ich habe nicht die Möglichkeit, in dem vorliegenden Vortrage diese theoretischen Wege auseinanderzusetzen und muß mich damit begnügen, nur sehr Weniges darüber mitzuteilen.

Wenn man die Richtigkeit der kinetisch-molekularen Theorie zugibt, und das müssen wir nach den glänzenden Arbeiten Svedbergs und Perrins unbedingt tun, so ist die Notwendigkeit einer Vektorialität der Atome und der Moleküle nur eine unvermeidliche, logische Folgerung unserer kinetisch-molekularen Anschauungen.

[1]) Mit diesem Satz endet die fast wörtliche Übersetzung meiner Abhandlung „Die Ultramikroskopie der Kristallisationsphänomene", die im Jahre 1915 im Journ. d. Russ. Physik.-chem. Ges. (l. c.) erschien.

Vom kristallographischen Standpunkte aus betrachtet ist ja die „absolute Amorphie" der „unendlichen" Symmetrie" gleichbedeutend, und man könnte denken, wie es sich der russische Kristallograph W. W. Nikitin gedacht hat, daß kugelförmige Tropfen einer Flüssigkeit diese „unendliche Symmetrie" in sich verkörpern. Ein anderer russischer Kristallograph, W. Wernadsky, hat den glücklichen Ausdruck gebraucht, daß die Tropfen fester Stoffe Polyeder sind.

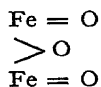
„Mit anderen Worten[1]), die festen Systeme sind in ihrer Gesamtheit durch 32 Symmetriearten erschöpfend charakterisiert, und die 33. Art ‚unendlicher Symmetrie' muß beweglich sein, und ihre Kristallform ist eine Kugel."

Man kann sich die „absolute Amorphie" anders als eine Art „unendlicher Symmetrie" überhaupt von dem kristallographischen wie übrigens auch von irgendeinem anderen Standpunkte aus gar nicht vorstellen. Wenn man aber die Tatsache beachtet, daß Atome und Moleküle zwar sehr kleine, aber doch endliche Dimensionen haben, wird ohne weiteres klar, daß von einer „absoluten" Amorphie oder von wirklich unendlicher Symmetrie sowohl der Atome und der Moleküle wie auch der Flüssigkeitstropfen oder eines „amorphen" festen Stoffes nicht einmal die Rede sein kann.

Wie würde man sich die unendliche Symmetrie oder absolute Amorphie eines Moleküls irgendeiner Verbindung z. B. des Fe_2O_3 vorstellen?

Sie können sich die Molekülstruktur so denken, wie Sie wollen, doch werden Sie nie imstande sein, ihr Modell nach den Gesetzen einer unendlichen Symmetrie fertigzubringen.

„Wie sollte", schrieb ich im Jahre 1907[2]), „zum Beispiel in dem System:

$$\begin{matrix} Fe = O \\ \quad > O \\ Fe = O \end{matrix}$$

eine absolute Symmetrie der das Gleichgewicht erhaltenden Kräfte bestehen? Eine derartige Annahme bliebe auch dann unverständlich, wenn man von jeder Theorie absieht und nur mit den Tatsachen rechnet."

Es ist auch leicht zu verstehen, daß ein Tropfen nicht eine wirklich unendliche Symmetrie haben kann. Das folgt unmittel-

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **38**, 1401 (7. Dez. 1906).

[2]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **2**, 200 (1908).

bar aus der Tatsache, daß Atome und Moleküle *endliche*, aber nicht *unendlich kleine* Dimensionen haben.

Wenn man sich noch dessen erinnert, daß die Erfahrung uns zu der Annahme veranlaßt, daß in den Flüssigkeiten außer den einzelnen Molekülen auch noch Aggregate dieser letzteren vorhanden sind, so wird es noch einleuchtender werden, daß von einer *wirklich* unendlichen Symmetrie eines Flüssigkeitstropfens überhaupt nicht die Rede sein kann. So kann also ein Flüssigkeitstropfen nur bei *groben* Untersuchungsmethoden seinen Eigenschaften nach als einer Kugel von unendlicher Symmetrie analog betrachtet werden; wir müssen vielmehr einen Tropfen als kugelförmiges Aggregat vektorialer Teilchen (Moleküle und deren Assoziationen) ansehen, welcher nur bis zu einem gewissen Grade seinen Eigenschaften nach einer Kugel von unendlicher Symmetrie nahekommt. Daß die Teilchen, welche dieses kugelförmige Aggregat — den Flüssigkeitstropfen — zusammenstellen, vektorial sind, ist eine Folgerung der *Vektorialität der Atomkräfte*, welche auch wirklich mit voller Deutlichkeit bei der Aggregation der Flüssigkeitsmoleküle zu Kristallen und bei dem Erstarren der Flüssigkeiten und flüssiger Lösungen fester Stoffe hervortritt.

Es bietet keine Schwierigkeiten nachzuweisen, daß Atome und Moleküle in Gasen auch vektorial sind; dazu braucht man sich nur der Verhältnisse zwischen einem Gase und einem Kristalle in dem sog. hyperkritischen Gebiete zu erinnern. Um es besser verständlich zu machen, sei ein Diagramm der Zustände von Phosphoniumchlorid dasselbe gilt auch für CO_2) angeführt, welches von G. *Tammann* auf Grund seiner wirklich glänzenden experimentellen Untersuchungen[1]) ausgearbeitet wurde. In diesem Diagramm liegt der kritische Punkt Flüssigkeit-Gas bei niedriger Temperatur, und das Existenzgebiet des Kristalls erstreckt sich unter hohen Drucken weit über diese Temperatur hinaus, d. h. die Kristalle existieren auch in dem hyperkritischen Gebiete. Indem wir den Druck der hyperkritischen Dämpfe erhöhen (bei höheren Temperaturen als die kritische), rufen wir die Bildung von Kri-

Zustandsdiagramm von Phosphoniumchlorid (nach G. *Tammann*).

1) G. *Tammann*, Kristallisieren und Schmelzen, 293.

stallen hervor. Durch diese Tatsache erscheint die Vektorialität der Atom- bzw. Molekularkräfte sicher erwiesen[1]).

Die Kristallographen wurden durch die Entdeckung von Braggs (Vater und Sohn) vermittels Röntgenstrahlen, die in den Knotenpunkten des Raumgitters keine Moleküle, wohl aber Atome nachweist, in Erstaunen versetzt; von meinem Standpunkt aus gesehen, den ich seit 1907 aufrecht gehalten habe, ist dieses Phäno-

---

[1]) Obgleich die Frage nach dem Verhältnis zwischen dem metallischen und dem metalloiden Zustand und nach der Allgemeinheit dieser Zustände außerhalb der Grenzen des vorliegenden Vortrags liegt, sei mir erlaubt, mit Rücksicht auf das Interesse, welches viele Leser an dieser Frage haben dürften, zu sagen, daß bei äußerst hohen Dispersitätsgraden z. B. in wahren Lösungen, im gasförmigen Zustand, in kolloiden Lösungen von sehr hohem Dispersitätsgrad usw. der metallische Zustand seine charakteristischen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, den geringen Brechungsindex usw. verliert. Nach N. W. Galli ist z. B. für $\lambda = 558$ der Brechungsindex bei der Dicke eines Silberanflugs von 40 $\mu\mu = 0{,}17$, dagegen steigt er bei einer Schichtdicke von 5,6 $\mu\mu$ auf 3,03. Gladstone hat $n = 2{,}63$ für die Linie A des Sonnenspektrums aus Messungen, welche sich auf Kupfersalze beziehen, erhalten, während Drude für metallisches Kupfer $n = 0{,}58$ bei rotem Licht ausrechnet.

Bei den Metalloiden dagegen ist z. B. beim Kohlenstoff sowohl als Element in Verbindungen wie auch beim Kohlenstoff im Diamanten die Größe n vom Dispersitätsgrade wenig abhängig.

Über Einzelheiten der Entstehungsbedingungen von Metallen im metalloiden Zustande (bei Aggregation der Atome, bei sehr niedrigen Temperaturen und vermittels Adsorption fremder Stoffe) sei auf meine Abhandlungen: Journ. d. Russ. Chem. Ges. **46**, 1905 (1914) und **48**, 1295 (1916) verwiesen. Für die typischen Metalloide wie N_2, O_2, F_2, H_2 sei nur ein Teil der oben zitierten Abhandlung (aus der Übersetzung aus dem Russischen) zitiert:

„Wenn man die Lehre von der Wärmekapazität der doppelatomigen Gase (O_2, H_2 usw.) beachtet, so geht daraus deutlich hervor, daß sich in diesen Doppelatomen die temperaturbeständigsten und intensivsten Bindungen verbergen, und die Entstehungsbedingungen dieser typischen Metalloide im metallischen Zustande werden leicht verständlich. Aus der Literatur (Se, As, Sb) ist es bekannt, daß der metallische Zustand dieser Stoffe in bedeutendem Grade temperaturbeständiger ist als der metalloide Zustand dieser Stoffe, welcher in seiner grobdispersen Form temperaturunbeständig ist und bei schneller Kondensation aus gasförmigem oder gelöstem Zustande bei niedrigen Temperaturen erhalten wird.

Diese Angaben sprechen ausdrücklich dafür, daß man die temperaturbeständigen Valenzen, die in den Atomkomplexen (Atomdoubletten) stecken, zur Geltung bringen muß, wenn man einen Stoff im metallischen Zustand erhalten will; die entgegengesetzten Bedingungen ergeben den metalloiden Zustand; die mittleren Zwischenzustände.

Aus diesen allgemeinen Bemerkungen folgt, daß der metallische Zustand für solche Stoffe wie Wasserstoff, Stickstoff u. dgl. nur im hyperkritischen Gebiete

men ganz naturgemäß. Dies veranlaßt mich zu bemerken, daß der vor kurzem verstorbene russische Kristallograph E. S. Fedorow, der gegen die in meiner Dissertation (1908) aufgestellte Vektorialitätstheorie der Teilchen in wahren Lösungen, Flüssigkeiten und Gasen kritisch vorgegangen war, in seinen wundervollen Abhandlungen im Jahre 1916[1]) schrieb:

„Doch muß sich jetzt nach den Untersuchungen Braggs unsere Auffassung der Moleküle (Teilchen) gänzlich geändert haben. Die soeben mitgeteilten Resul-

---

möglich ist. Um sich das verständlich zu machen, muß man folgendes beachten: Während die Schmelztemperatur fester Kohlenstoffmodifikationen wahrscheinlich über 3000° liegt, ist die Schmelztemperatur des Stickstoffs gleich — 210,5°. Es läßt sich leicht nachweisen, daß die feste, bei —210,5° schmelzende Stickstoffphase gar nicht der gleichmäßigen Wirkung maximaler, temperaturbeständiger Valenzen entspricht, welcher Wirkung vielmehr eine andere, feste Stickstoffphase entspricht, deren Existenzgebiet bei enormen Drucken und äußerst hohen Temperaturen, etwa der Größenordnung der Schmelztemperaturen der Kohlenstoffmodifikationen und noch höher liegt.

Die hier geltenden Verhältnisse werden am besten durch ein Zustandsdiagramm von Tammann aus seinen glänzenden experimentellen Untersuchungen über das Phosphoniumchlorid erläutert.

Die Doubletten N_2, O_2, F_2, H_2 sind eben Zerfallsprodukte (hochdisperse Teilchen) höchst schwerschmelzbarer, fester Stickstoff-, Sauerstoff-, Fluor- und Wasserstoffmodifikationen, die im Gebiet hoher Drucke und Temperaturen (dem hyperkritischen Gebiet) existieren. Die Doubletten N_2, O_2, F_2, H_2 sind stabil, weil ihre Atome durch intensivste, temperaturbeständige Valenzen verbunden sind. Die Bindung in den Doppelatomen ist so stark, daß unter gewöhnlichem Druck und gewöhnlichen Temperaturen ein Kristall, in dem die Atome infolge der Wirkung intensivster, temperaturbeständiger Valenzen, die in den Doppelatomen stecken und sich nachher entwickelten, gleichmäßig angeordnet sind, ein sehr instabiles System bieten würde. Dieses System würde eine großen Vorrat freier Energie enthalten, die sich bei der Umwandlung des Kristalls in ein hochdisperses System mit besonders fest verbundenen, dispersen Teilchen N_2, O_2, F_2, H_2 entwickeln würde.

Um aus derartigen dispersen Teilchen einen grobdispersen metallischen Kristall zu gewinnen, muß man im Gegensatz zu den üblichen Fällen der Dispersitätsgraderniedrigung große Energiemengen anwenden.

Bei genügend hohen Temperaturen und Drucken können wir, sobald die Bindung in den Doubletten geschwächt ist, und die temperaturbeständigen Valenzen sich frei entfaltet haben, die Entstehung des erwähnten Kristalls mit räumlich regelmäßiger angeordneten Atomen, als es bei den metalloiden Modifikationen der Fall ist, hervorrufen.

(Einzelne Atomgruppen in Kristallen von Metalloiden sind miteinander durch besonders feste, temperaturbeständige Bindungen verbunden; ihrerseits werden diese Gruppen schon durch schwächere Bindungen zusammengehalten.)"

[1]) Nachrichten der Kaiserlichen (Russischen) Akademie der Wissenschaften, 382 ff. (1916).

tate sprechen klar dafür, daß, wenn es Moleküle (Teilchen) gibt, es auch Kristalle geben muß; die beiden sind nicht voneinander zu trennen . . . jetzt, wo der Begriff von dem Molekül (Teilchen) eines kristallinischen Stoffes unbestimmt geworden ist, sind wir zu der Annahme der Auffassung gezwungen, daß der Dispersitätsgrad der kristallinischen Teilchen in einer Lösung sehr verschieden sein kann, und daß er sich im allgemeinen mit steigender Lösungskonzentration[1]) vermindert."

Weiter spricht E. S. Fedorow „über die Koagulation der Atome zu kristallinischen Teilchen" u. dgl. und schließt seine Analyse mit folgenden Worten:

„So kommen wir also auch von dem Standpunkte der Übereinstimmung der neuen Ergebnisse zu der Auffassung, welche, soviel mir bekannt ist, zum erstenmal von P. P. von Weimarn erläutert wurde."

Ich kann mich nicht der Bemerkung enthalten, daß der Gebrauch von Ausdrücken wie „Dispersitätsgrad kristallinischer Teilchen", „Atomkoagulation zu Kristallen" usw. von einem Kristallographen für Kolloidforscher, welche „Kolloid" und „Kristall" als Antithesen zu betrachten gewohnt sind, etwas paradox klingen muß. Andererseits muß es für die Dispersoidologen, welche den kolloiden Zustand lediglich vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachten, eine wahre Freude sein, daß ihre Wissenschaft in das Gebiet der Kristallographie eingedrungen ist; was mich anbelangt, so war ich dieses Eindringens seit Beginn meiner wissenschaftlichen Tätigkeit vollkommen sicher[2]).

Ich könnte ja noch eine ganze Reihe Argumente anführen, welche uns zu der Anerkennung der Vektorialität der Atome und infolgedessen auch der molekularen Kräfte unbedingt bringen würde, doch würde die Aufzählung der Argumente einige Vorlesungsstunden in Anspruch nehmen, ich muß aber eilen, um meine

---

[1]) Von mir unterstrichen. P. v. W.

[2]) Hier sei erwähnt, daß vor kurzem von C. V. Raman und W. H. Bragg (Nature, 1923, S. 428) auch Gedanken über die Anwesenheit von kristallinischen, dispersen Teilchen in Flüssigkeiten ausgesprochen wurden. Es wäre besonders interessant, die Ansichten, die W. H. Bragg im Jahre 1923 ausspricht, mit meiner Theorie von der Vektorialität der Teilchen von Flüssigkeiten zu vergleichen, die z. B. in der Kolloid-Zeitschrift in den Jahren 1907 und 1908 erschien (**2**, 83 (1907); 199ff., 218—219 usw. (1908)). Die Vorstellungen, die W. H. Bragg in seiner Bemerkung entwickelt, sind mit meinen Vorstellungen fast identisch, welche mit den von mir eingeführten Begriffen über die „individuellen kristallinischen Massen" (l. c. 202) und „elementaren kristallinischen Massen" (l. c. 83, 207) verbunden sind.

Vorträge zu Ende zu bringen. Ich möchte nur noch sagen, daß ein „Vernunftsexperiment" („Gedankenexperiment"), welches nach den Gesetzen der Logik ausgeführt wurde, nicht weniger zuverlässig ist — ich bin davon vollkommen überzeugt — als ein „Laboratoriumsexperiment". Natürlich hat das letztere den Vorteil, daß es auch für einen Forscher von mittleren Kräften überzeugend erscheint; dagegen stellt das erstere sehr hohe Anforderungen an das Wahrnehmungsvermögen. Außerdem werden gewöhnlich Versuchsresultate von allen gern angenommen, dagegen stößt das Anerkennen von „Theorien" gegen absonderliche „psychologische Widerstände", wie W. Ostwald — der große Kenner nicht nur der leblosen Natur, sondern auch der menschlichen Seele — bemerkt hat[1]).

So sind also die Teilchen der Stoffe in allen drei Aggregatzuständen entschieden vektorial. Die real existierenden Systeme unterscheiden sich voneinander nach ihrer Konsistenz (gasförmig, flüssig, weich, fest) und nach dem „Orientierungsgrade" ihrer Teilchen. Oder genauer ausgedrückt, nach ihrem „Bindungsbeständigkeitsgrad" und nach dem „Orientierungsgrad" ihrer dispersen Teilchen. Unter dem „Orientierungsgrad" verstehe ich das Verhältnis der Zahl der zueinander orientierten Teilchen zu der Zahl der nicht orientierten Teilchen in einem gegebenen Volumen.

Sollte sich jemand für diese Frage speziell interessieren, so sei auf meine Abhandlung[2]) „Zur Systematik der Aggregatzustände der Materie" verwiesen, wo zugleich auch Hinweise auf meine früheren Arbeiten in dieser Richtung zu finden sind.

§ 44. Flüssigkeiten und Gase als disperse Systeme.

Noch im Jahre 1911 schrieb ich[3]): „Die Schmelz- und Verdampfungsprozesse sind Dispergations-, die Prozesse des Festwerdens und der Verflüssigung Aggregationsprozesse. Als disperse Teilchen erscheinen in diesen Fällen die Moleküle und ihre Aggregate, als Dispersionsmittel die ‚Leere' oder der ‚Weltäther'." Ferner

[1]) W. Ostwald, Große Männer.

[2]) Kolloidchem. Beihefte **4**, 65 (1912).

[3]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, VII (1911) Dresden, Verlag Th. Steinkopff. Über die Vektorialität der Teilchen, die sich in Gasen und Flüssigkeiten befinden s. z. B. die Abhandlung in der Kolloid-Ztschr. **2**, 83 (1907) und besonders den Artikel: „Der kristallinische Zustand als innere Eigenschaft der Materie", **2**, 218 (1908).

habe ich mit Bestimmtheit angedeutet, daß über der kritischen Temperatur die stark gepreßten Gase ein weites Feld für dispersoidologische Untersuchungen bieten.

„Ich bin überzeugt," schrieb ich[1]), „daß hier ein neues weites Gebiet der Dispersoidchemie verborgen liegt."

Soviel mir aus der dispersoidologischen Literatur bis Mitte 1914 bekannt ist, sind bis jetzt in diesem Gebiete noch keine systematischen, dispersoidologischen Untersuchungen ausgeführt worden. Da ich aber vollkommen überzeugt bin, daß gerade hier die interessantesten, dispersoidologischen Erscheinungen zu erwarten sind, möchte ich auf dieses Gebiet aufmerksam machen.

Es ist höchst interessant, daß die bereits festgestellten Daten über die kritischen Phänomene in den Systemen „Flüssigkeit-Gas" uns berechtigen, mit vollkommener Bestimmtheit zu behaupten, daß diese Phänomene zweifelsohne dem Gebiete der Dispersoidologie angehören.

Zustandsdiagramm: flüssig-gasförmig (nach J. Traube).

Es seien nur kurz ein Zitat und ein Diagramm aus einem sehr interessanten Artikel von J. Traube [2]), „Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung", angeführt, wo auch die ältere Literatur über diese Frage referiert wird. Traube führt z. B. die folgenden Schlußfolgerungen aus den Untersuchungen von De Heen und Dwelshauvers-Dery an:

„Die kritische Temperatur ist eine Umwandlungstemperatur (température de transformation), bei welcher komplexe Flüssigkeitsmoleküle (les molécules liquidogéniques) sich in jedem Verhältnisse mit den einfachen Dampfmolekülen (molécules gazogéniques) mischen können. Der bereits unterhalb der kritischen Temperatur beginnende Zerfall der komplexen Flüssigkeitsmoleküle dauert in Form einer ‚inneren Verdampfung' oberhalb der kritischen Temperatur einer bestimmten Temperaturperiode fort, welche als kritische Periode bezeichnet wird, und in welcher der Stoff sich in ‚pseudogasförmigen' Zustand befindet. Erst oberhalb einer zweiten, weit höher gelegenen, charakteristischen Temperatur (température de dissociation physique) ist der Zerfall in Gasteilchen ein vollständiger."

J. Traube selbst legt die Verhältnisse im kritischen Gebiete durch obenstehendes Diagramm klar. Traube ist auch der Meinung,

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte 4, 85 (1912).

[2]) J. Traube, Annalen der Physik, 4. Folge. 8, 267—311 (1902).

daß es zwei Arten Moleküle gibt: liquidogene und gasogene, doch sind seine Anschauungen von De Heens etwas verschieden. Obgleich Traubes Schema einen wesentlichen Fehler enthält (denn nach diesem Schema hat man es beim absoluten Nullpunkt mit einer Flüssigkeit und nicht mit einem festen, kristallinischen Stoff zu tun), so illustriert es doch ganz anschaulich Traubes Ansichten, welche darin bestehen, daß die kritischen Erscheinungen als Auflösungsprozesse der gasogenen Moleküle in die liquidogenen betrachtet werden.

Wer sich der alten Geschichtsperioden der Kolloidchemie mit allerlei „kolloiden" und „kristalloiden" Molekülen, mit „Komplexen", „Pseudolösungen" usw. erinnert und diese Ausdrücke mit den eben angeführten, „gasogene" und „liquidogene", „komplexe Moleküle", „pseudogasförmiger Zustand" usw. sich die Mühe gibt zu vergleichen, dem wird ganz klar werden, daß sowohl die Einführung der Begriffe von „Dispersitätsgrad" u. dgl. wie der modernen dispersoidologischen Methodik in das Gebiet „kritischer Phänomene" in hohem Maße den Fortschritt der Erforschung dieser hochinteressanten „kritischen Phänomene" befördern und beschleunigen muß.

Es muß zugleich auf die Tatsache hingewiesen werden, daß disperse Systeme in hyperkritischen Gebieten unter hohen Drucken disperse Aggregatteilchen enthalten können, in denen die diese Aggregate bildenden elementaren Teilchen entweder in lockerer, mit Desorientierung verbundener oder in fester (beständiger), orientierter Bindung auftreten, was den Emulsoiden und den Suspensoiden der gewöhnlichen dispersoiden Lösungen entspricht. Ferner wäre zu beachten, daß der Dispergationsprozeß auch bei den kritischen Erscheinungen auftritt, und was besonders bemerkenswert ist, wie man aus dem zweiten Vortrag sehen wird, daß die für flüssige Dispersionsmedien aufgestellten Grundbedingungen auch für gasförmige Medien gelten.

Zum Beispiel haben Cailletet und Coloradeau[1]) gefunden, daß das Jod, welches sich in gasförmigem Kohlendioxyd nicht, aber in flüssigem löst, bei der kritischen Temperatur nicht niedergeschlagen, sondern von dem entstandenen, gefärbten System festgehalten wird. Ferner haben Hannay[1]) und Hogarth[1]) dasselbe

---

[1]) Zitiert nach dem „Lehrbuch der Physik" von Prof. Dr. C. Chwolson, Bd. III (1905).

für Salzlösungen in verschiedenen Flüssigkeiten und für Schwefellösungen in CS_2 nachgewiesen, d. h. daß bei dem Übergange dieser Systeme (kritische Temperatur) in den gasförmigen Zustand die ursprünglich in den Flüssigkeiten gelösten Stoffe nicht niedergeschlagen werden. Diese Beispiele sprechen in ganz überzeugender Weise dafür, daß wir hier mit einzelnen Fällen des Dispergationsprozesses und einem Phänomen, welches ich seiner Zeit „dispersoiden Parasitismus“ genannt habe, zu tun haben[1]).

§ 45. Gallertartige Kristalle. Flüssigkeitstropfen als extremer, spezieller Fall sphärolithischer Kristallbildungen.

Es ist bereits bekannt, daß bei rasch ausgeführter Elektrophorese suspensoider Lösungen sich an der entsprechenden Elektrode eine Niederschlagsschicht ansammelt, deren äußeres Aussehen und Struktur deutlich beweisen, daß wir es mit einem von dem Dispersionsmedium durchtränkten, feinsten Pulver eines festen Stoffes zu tun haben (primäre Strukturelemente eines solchen Niederschlags haben entweder ultramikroskopische oder zuweilen sogar überultramikroskopische Dimensionen).

Die Vektorialität dieser Strukturelemente ist leicht auf direktem Wege nachzuweisen, indem man sie als Impfkeime in eine stark übersättigte, wahre Lösung desselben Stoffes hineinbringt, aus welchem die Strukturelemente bestehen. Wenn die Körner (primäre Strukturelemente) nicht stark verunreinigt sind, tritt ein schnelles vektoriales Wachstum ein, wobei deutliche Mikrokristalle entstehen.

Sie wissen, daß bei der Elektrophorese emulsoider Lösungen an dem Elektroden eine Flüssigkeitsschicht oder ein Anflug flüssiger Tropfen entsteht.

Mit anderen Worten, die ultramikroskopischen und sogar die überultramikroskopischen Tropfen bilden durch Anwachsen und Vereinigung miteinander große, flüssige Tropfen, und die ultramikroskopischen und überultramikroskopischen Körner fester Stoffe bilden auf analoge Weise feste Teilchen von größeren Dimensionen: Kristalle oder Kristallaggregate.

Dabei darf man nicht vergessen, daß in dem Falle, wo die ultramikroskopischen Teilchen in der Form von Tropfen übersättigter

---

[1]) S. P. P. v. Weimarn, z. B. Kolloidchem. Beihefte **4**, 125 (1912); 189 (1913).

Lösungen (z. B. beim Niederschlagen wässeriger Lösungen gut in Wasser löslicher Stoffe wie z. B. $MnSO_4$ mittels relativ kleiner Mengen Alkohol) erscheinen, sich diese Tropfen miteinander vereinigen und größere Tropfen, ja sogar eine flüssige Schicht stark übersättigter Lösung bilden, welche mit der Zeit feste Kristalle ausscheidet. Das heißt, daß in den entsprechenden Fällen, wenn das Verbinden vektorialer Moleküle oder vektorialer, disperser Teilchen, welche aus einigen Molekülen bestehen, verzögert wird oder mit anderen Worten langsam verläuft, eine Fixierung der Zwischenzustände möglich ist.

In dem Falle des Niederschlagens wässeriger $MnSO_4$-Lösungen durch Alkohol rufen wir zweifellos die Entstehung eines Gemisches hydratisierter Teilchen von verschiedenen Hydratationsgraden hervor; diese Teilchen können sich nicht schnell zu einem homogenen Kristall verbinden; denn sie haben verschiedene, vektoriale Strukturen und verschiedene Zusammensetzung; mit aus Wassermolekülen bestehenden Atmosphären (von verschiedenen Dichten und verschiedenen Ausdehnungen) umgeben müssen diese Teilchen aufs erste einen Tropfen flüssiger Konsistenz bilden, welcher durch Prozesse unvollkommener Dehydratation (bei langsamen Verbinden der Teilchen) mit der Zeit Kristalle irgendeines an Wassermolekülen ärmeren Hydrats ausscheidet. Bei niedrigen Temperaturen entstehen statt der Tropfen Sphärolithe von verschiedener Konsistenz und verschiedener Struktur.

Da die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung dieser Erscheinungen, wie bereits erwähnt, bei niedrigen Temperaturen ohne spezielle Vorrichtungen praktisch unmöglich ist, müßte man solche physikalisch-chemische Bedingungen auffinden, unter denen die Erhaltung sphärolithischer Bildungen bei Zimmertemperatur möglich wäre. Diese Bedingungen sind bei gallertartigen Niederschlägen, die durch fremde, mehr oder weniger stark hydratisierte Moleküle „verunreinigt" sind, nicht schwer zu erreichen.

Aus vielen Beispielen sei ein für die Untersuchung gut geeignetes Beispiel angeführt. Wenn man zu 15 ccm einer N/80 Kaliumarsenatlösung (Kaliumgehalt in der Lösung entspricht dem K_3AsO_4) in ca. 48 proz. Alkohol 10 ccm eine N/80-Lösung von $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ in ca. 48 proz. Alkohol gießt[1]), so entstehen sofort eine schleimige

[1]) Der Versuch gelingt bei Zimmertemperatur ebenso wie bei der Siedetemperatur der Lösungen.

Opaleszenz und feinste Flocken; ungefähr nach 20 Minuten hat sich im unteren Teile des Probierglases eine 4 cm hohe Säule von gallertartigem Niederschlage gebildet, welcher im durchfallenden Lichte gelblich ist; nach 1 Stunde vom Momente des Zusammengießens der Lösungen an hat sich der Niederschlag bis zu 3½ cm Höhe zusammengezogen (der Versuch wurde in ca. 2 cm weiten Probiergläsern ausgeführt). Nach ca. 15 Stunden ist die Schicht des gallertartigen Niederschlags (in reflektiertem Lichte bläulichweiß, in durchfallendem gelblich) 1½ cm hoch. Nach 35—40 Stunden hat sich der gallertartige Niederschlag auf 4 mm zusammengezogen

Abb. 88.

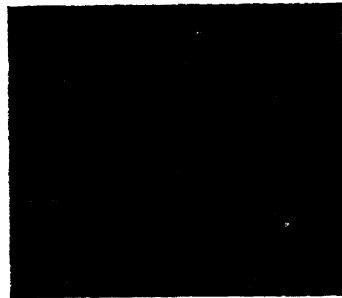



Abb. 89

und ist dabei in einen kaviarartigen Niederschlag übergegangen (in reflektiertem Lichte bläulich, in durchfallendem gelblich).

Der Niederschlag selbst und auch sein Bildungsprozeß wurden ultramikroskopisch und mikroskopisch bei gewöhnlichem und bei polarisiertem Lichte untersucht. Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß der Niederschlag aus gallertartigen, kristallinischen Sphärolithen, die auf polarisiertes Licht vorzüglich reagierten, bestand. Da diese kristallinischen Bildungen von ganz besonderem Interesse sind, muß ich mich bei denselben etwas eingehender aufhalten und Ihnen eine Ultramikrophotographie und eine Mikrophotographie[1]), welch letztere bei polarisiertem Lichte aufgenommen

[1]) Auf Abb. 89 sind gallertartige Sphärolithe von etwas größeren Dimensionen als auf Abb. 88 aufgenommen worden.

Die Mikrophotographie Abb. 89 (polarisiertes Licht) wurde auf einer wenig empfindlichen Platte aufgenommen; infolgedessen dauerte die Exposition sehr lange (etwa 15 Minuten). Wegen Verschiebung der Sphärolithe erscheinen die Kreuze auf denselben etwas verunstaltet.

wurde, zeigen (Abb. 88 und 89). Diese beiden Aufnahmen sind bei ca. 200facher Vergrößerung ausgeführt (Apochromat 16 mm, Okular 12); Abb. 88 stellt eine Ultramikrophotographie, Abb. 89 eine Mikrophotographie in polarisiertem Lichte dar; leider ist auf dieser letzteren Aufnahme das Bild nicht so deutlich, wie es bei unmittelbarer Beobachtung war.

Ohne auf die sehr interessanten Einzelheiten und verschiedenen Varianten der Versuche bei erhöhten und niedrigen Temperaturen einzugehen, sei nur ein allgemeines Bild der auftretenden Erscheinungen entworfen. Bei dem Zusammenmischen der reagierenden Lösungen bilden sich zahlreiche disperse Teilchen des sich niederschlagenden Stoffes, an die sich Moleküle der im Überschusse vorhandenen Reaktionskomponente ankuppeln; diese kombinierten Teilchen sind von einer Atmosphäre von Molekülen des Dispersionsmediums umgeben. Wenn die in Frage kommenden Teilchen vollkommen flüssig wären, hätten sie natürlich flüssige Tröpfchen gebildet und zwar sehr schnell. Da aber die Teilchen nicht vollkomm en flüssig sind, sondern eine annähernd flüssige Atmosphäre um sich haben, kleben sie bloß zu Aggregatteilchen zusammen, welche ihrerseits die Flocken des gallertartigen Niederschlags bilden.

In dem Maße, wie sich der Niederschlag verdichtet, vollziehen sich zugleich der „Selbstreinigungs-“ und der langsam verlaufende „Aggregationskristallisationsprozeß“, sobald die „Vektorialfelder“ der Teilchen in Berührung gekommen sind. Als ein Zwischenstadium dieses Prozesses erhält man kristallinische Sphärolithe von gallertartiger Konsistenz, welche vorzüglich auf polarisiertes Licht reagieren (deutliches Kreuz). Diese Sphärolithe sind anfangs sehr klein, doch bilden sie durch Zusammenfließen und Zusammenwachsen große Mikrosphärolithe; z. B. bei 1125facher Vergrößerung (Apochromat 4 mm, Kompensationsokular 18) finden häufig bloß zwei Sphärolithe im Gesichtsfelde Platz. Größere Mikrosphärolithe lassen sich am besten bei dunklem Gesichtsfelde (Ultramikroskop) und auch im polarisierten Lichte bei mäßigen Vergrößerungen z. B. der 200—300fachen (Apochromat 16 mm und Kompensationsokular 12 und 18) untersuchen. Bei ultramikroskopischer Untersuchung kann man leicht die verschiedenen Dichten der Sphärolithe unterscheiden; überhaupt verdichten sich im Laufe der Zeit alle Sphärolithe, wobei sie ihre gallertartige Konsistenz verlieren (sie sehen aus wie aus Watte oder Spinngewebe hergestellt).

Die „jüngeren" Sphärolithe zeigen bei ultramikroskopischer Untersuchung eine feine, bläuliche Opaleszenz (deswegen erscheint der Niederschlag in durchfallendem Lichte bei dicken Schichten gelb) und eine gallertartige Konsistenz; die „älteren" sind ganz milchigweiß (unter dem Ultramikroskop leuchten sie stark mit weißem Lichte), ihre Konsistenz ist fest und brüchig, wobei die Bruchfläche nicht ganz eben ist; öfters zerspalten sie sich in mehrere Teilchen wie eine Apfelsine.

Zwischen „jungen" und „alten" hat man noch sozusagen „mittelalte" Sphärolithe von mittlerer Konsistenz. Alle Arten der Sphärolithe reagieren deutlich auf polarisiertes Licht.

Die Erscheinung des Zusammenfließens der „jüngeren" Sphärolithe ist besonders interessant. Die Sphärolithe sind nicht selten durch gallertartige Fäden oder Röhren von verschiedenen Weiten miteinander verbunden.

Bei ihrer Vereinigung bilden die Sphärolithe zuerst biskuitartige Formen, z. B. zwei ineinander eingedrungene Kugeln oder noch kompliziertere, etwa wie drei ineinander eingedrungene Kugeln von verschiedenen Größen; das Einziehen eines Sphärolithen in einen anderen geschieht sehr langsam und zwar desto langsamer, je größer und älter sie sind. Diese Langsamkeit ist auch ganz begreiflich; denn es handelt sich hier nicht um Tropfen, sondern um gallertartige Sphärolithe. Blaue, gallertartige Sphärolithe deformieren sich sehr leicht, wobei sie unregelmäßige Formen erhalten. Bei willkürlichem Zerquetschen der Sphärolithe erhält man einen sehr feinkörnigen Niederschlag; solche Niederschläge werden gewöhnlich „amorph" genannt (s. oben). Weiße, feste Sphärolithe, welche durch Verdichten der blauen, gallertartigen entstehen, fließen natürlich nicht zusammen.

Ein sphärolithischer (aus blauen, weißeren und ganz weißen Sphärolithen bestehender) Niederschlag, der auf einem Objektträger 12 Stunden unter Wasser gelegen hat, erhält sich nur teilweise; hauptsächlich erhalten sich die weißen Sphärolithe, aber sie erleiden eine Volumenkontraktion, sie verdichten sich.

Dabei sammeln sich die blauen Sphärolithe zu blauen Anhäufungen von unregelmäßiger Form, wobei man zuweilen auch die ursprünglichen, kugelartigen Umrisse beobachten kann. Es kommt häufig vor, daß statt der blauen Kugeln auf dem Objektträger nur ihre kreisförmigen Umrisse nachbleiben; innerhalb dieser Kreise findet man unter dem Ultramikroskop glänzende,

weiße, ziemlich große Körner, doch außerhalb der Kreise findet man keine Teilchen; d. h. bei ultramikroskopischer Untersuchung erschienen diese Kreise auf schwarzem, optisch leerem Grund. Die in Wasser aufbewahrten Sphärolithe reagieren entweder gar nicht auf polarisiertes Licht (keine Kreuze), oder sie geben defigurierte Kreuzformen, oder schließlich (am öftesten) zeigen sie nur eine Aggregationspolarisation.

Was geschieht nun mit den Sphärolithen, wenn sie nicht unter Wasser, sondern unter ihrer Mutterlauge liegen? Sie verhalten sich genau so wie alle anderen hochdispersen Niederschläge, kristallinische Skelette und andere Bildungen, welche sog. „Verunreinigungen" enthalten. Sphärolithe entwickeln sich (zuweilen anfänglich nur peripherisch) zu radial-nadeligen Bildungen, und sie zerfallen je nach den Umständen entweder in mehr oder weniger deutliche Mikronadeln oder in Teilchen von schwer feststellbarer Form. Später bilden sich aus diesen Teilchen oder Stückchen der Nadeln vollflächige Kristalle.

Aus dem Weiteren wird hervorgehen, daß die Sphärolithe nicht selten im üblichen chemischen Sinne unbeständige Bildungen darstellen, also z. B. ein wenig stabiles Hydrat u. dgl.

Alle von den gallertartigen Niederschlägen im Laufe der Zeit durchgemachten Veränderungen geschehen ebenso wie die Strukturveränderungen der Sphärolithe usw. unter Mitwirkung des Dispersionsmediums und werden von Änderung der Zusammensetzung (Selbstreinigung) begleitet; das muß stets im Auge behalten werden.

Zu meinem Bedauern ist es unmöglich, mit noch einer ganzen Reihe interessantester Erscheinungen, die in gallertartigen Niederschlägen in alkolisch-wässerigem Medium vorkommen, bekanntzumachen. Diese Erscheinungen sind für einen Physiko-Chemiker wie für einen Kristallographen von gleichem Interesse. Ich darf mir nur erlauben, die allgemeine Folgerung, die aus allen meinen Untersuchungen in dieser Richtung abgeleitet wurden, anzuführen.

Die Existenz von Vektorialkräften zwischen den Teilchen gallertartiger Niederschläge tritt ganz deutlich hervor; zugleich nötigt das Studium sphärolithischer Bildungen zu dem Schlusse, daß einzelne Tropfen einer beliebigen Flüssigkeit als äußerer, spezieller Fall kristallinischer Sphärolithe zu betrachten sind; reversible, chemische Stoffzersetzungen müssen bei der

Bildung reversibler, flüssiger Kristalle[1]) eine wesentliche Rolle spielen, wobei die Zersetzungsprodukte den Tropfen eines flüssigen Kristalls an der Annahme der festen Konsistenz eines Sphärolithen hindern; zu solchen festen Sphärolithen erstarren die Tropfen flüssiger Kristalle bei Temperaturerniedrigung.

Es wäre sehr interessant, Tröpfchen verschiedener Flüssigkeiten und konzentrierter wahrer Lösungen in polarisiertem Lichte von kurzen Wellenlängen einer Untersuchung zu unterwerfen.

Man hat zu beachten, daß ein Flüssigkeitstropfen im Gleichgewichtszustande einem Aggregate disperser Teilchen von verschiedenen Größen ähnlich ist, deren vektoriale Kohäsion (wegen der Wärmebewegungen usw.) verhältnismäßig locker ist, und daß er von theoretischen Standpunkten aus betrachtet eine konzentrische Struktur haben muß, resp. eine Kugel von feinster, radialer Struktur darstellt.

Zum Unterschiede von einem gewöhnlichen, festen Sphärolithen können die dispersen Teilchen (Moleküle und deren Aggregate) in einem Tropfen einer beweglichen Flüssigkeit verhältnismäßig leicht ihre Lage ändern, was am meisten dazu beiträgt, den Tropfen einem Sphärolithen mit stark verwirrten, feinsten Nadeln zu vergleichen. Untersuchungen in dieser Richtung würden von hohem Interesse im Sinne der Aufklärung von Einzelheiten der Struktur der Flüssigkeiten sein.

§ 46. Form und Struktur der Teilchen in bei verschiedenen physikalisch-chemischen Bedingungen erhaltenen, dispersoiden Lösungen.

Jetzt möchte ich an das angeführte Schema erinnern, welches die Überführung eines beliebigen Stoffes aus der „Welt der Kristalloide“ in die „Welt der Kolloide“ und vice versa illustriert (s. o. § 28). Sie wissen, daß die Kurve der Abhängigkeit der Korngrößen des entstehenden Niederschlags von der Konzentration im Laufe einer gewissen Zeitperiode ausschließlich im ultramikroskopischen Gebiete (teilweise auch in dem überultramikroskopischen) liegt, wenn wir den Stoff unter Bedingungen, die man als „ideale“ Bedingungen dispersoider Synthese bezeichnen kann, gebracht hat. Wie bereits erwähnt, habe ich die Absicht, im zweiten Vortrag am

[1]) Von O. Lehmann entdeckt und eingehend untersucht.

Beispiel des $BaSO_4$ in alkoholisch-wässerigem Medium zu zeigen, daß unter diesen „idealen" Bedingungen der Stoff fast für die ganze Länge der Kurve, also fast bei allen Konzentrationen in dem Zustande dispersoider Lösungen oder dispergationsfähiger Niederschläge erhalten werden kann.

Wie werden sich nun die Form und die Struktur der dispersen Teilchen in einer derartigen Serie dispersoider Lösungen verändern?

Sie wissen schon, wie sich die Form und die Struktur der Niederschlagsteilchen beliebiger Stoffe in Abhängigkeit von der Konzentration verändern. In den Grenzen zwischen der Konzentration der reagierenden Lösungen, die der Sättigungskonzentration eines gegebenen Stoffes entspricht, und einer nicht allzuweit von dieser Sättigungskonzentration abstehenden Konzentration stellen die Niederschlagsteilchen massive, vollflächige Kristalle dar. Bei steigender Konzentration haben diese Teilchen die Form von Wachstumsfiguren resp. kristallinischen Skeletten.

Wenn die Reaktion in einer äußerst dünnen Schicht der Lösungen — zwischen Objektträger und Deckglas gepreßt — ausgeführt wird, so entstehen natürlich flache Wachstumsfiguren; doch wenn die Schicht der Flüssigkeit dick genug gewesen ist, verbreiten sich die Wachstumsfiguren nach allen Richtungen, wobei räumliche Bildungen entstehen, zu denen auch die radialnadeligen Sphärolithe gehören; alle derartigen räumlichen Bildungen werden wir räumliche Wachstumsfiguren oder Kristallite nennen.

Bei weiterem Steigen der Konzentration werden diese Kristallite so klein, daß ihre Form sich nicht mikroskopisch feststellen läßt; die Kristallite sammeln sich in Ballen und Flocken, und auf diese Weise werden die sekundären Strukturelemente ins Leben gerufen, welche wir zum Unterschiede von den einzelnen kompakten Teilchen Aggregatteilchen nennen werden. Es ist aus Erfahrung bekannt, daß auch die allerfeinsten, massiven Mikrokriställchen solche Aggregatteilchen bilden können.

Alle diese Niederschlagsformen könnte man auch an einem einzigen Präparate demonstrieren, wenn dasselbe einer geeigneten Behandlung unterworfen würde.

Ich werde mich nur mit dem Beispiele des $BaSO_4$ in Wasser befassen. Nehmen wir einen Objektträger, und bringen wir auf denselben mittels dünner Glasstäbchen in einiger Entfernung von-

einander zwei Tröpfchen von $BaJ_2 \cdot 2H_2O$- und $MnSO_4 \cdot 4H_2O$-Lösungen von der Konzentration N/1, wonach wir auf dieselben vorsichtig ein Deckgläschen auflegen und zwar auf die Weise, daß sich die Tropfen nicht gänzlich mischen, wobei der Tropfen der Bariumjodidlösung teilweise in den Tropfen der Mangansulfatlösung eindringt; d. h. die Bildung des $BaSO_4$-Niederschlags muß sich hauptsächlich im Tropfen der Mangansulfatlösung vollziehen[1]). Die überschüssige Lösung, welche unter dem Deckgläschen herausgeflossen war, wird sorgfältig durch Löschpapier entfernt.

Wenn wir jetzt das Präparat bei starker Vergrößerung des Mikroskops (z. B. Achromat 1/12, Kompensationsokular 12) unter vorsichtigem Bewegen des Objektträgers beobachten, so wird uns folgendes auffallen: An der Stelle, wo sich die Lösungen ursprünglich getroffen haben, hat sich eine Zone kryptokristallinischen Niederschlags (den man ganz falsch „amorph" nennt) gebildet; in einiger Entfernung (in der Richtung der Mangansulfatlösung) haben die Körner des Niederschlags eine deutliche Form von räumlichen Wachstumsfiguren, deren Zweige sich nach allen Richtungen ausstrecken, angenommen, und noch weiter, näher zu dem Rande des Präparats, sieht man schon ordnungslos zerstreute, massive Mikrorauten von Bariumsulfat. Wenn man beim Projizieren des mikroskopischen Bildes das Präparat vorsichtig vorrückt, kann man leicht alle Niederschlagsformen auf einmal einem großen Auditorium demonstrieren. Ich werde mich auf die Anführung dieses einzigen Versuchs mit $BaSO_4$ beschränken und zwar mit der Bemerkung, daß ich ähnliche Versuche mit ver-

---

[1]) An sich gegenseitig berührenden Tropfen der reagierenden Lösungen kann man leicht auch die Wirkung des Überschusses der Reaktionskomponenten (z. B. BaJ_2 und $MnSO_4$) auf das Niederschlagen von $BaSO_4$ demonstrieren, indem man den Versuch auf die Weise aufstellt, daß das Niederschlagen entweder in dem Tropfen einer konzentrierten BaJ_2-Lösung oder in dem Tropfen einer konzentrierten $MnSO_4$-Lösung vor sich geht. Z. B. könnte man auf diese Weise demonstrieren, wie die Adsorption der Reaktionskomponenten (z. B. BaJ_2) das Wachsen der kristallinischen Teilchen erschwert, wodurch sie den Dispersitätsgrad des Niederschlags erhöht usw.

Überhaupt ist die Methode des Niederschlagens in sich gegenseitig berührenden Tropfen, welche auch mehrere Varianten hat, äußerst geeignet sowohl für das Studium der Erscheinungen der Niederschlagsbildung wie auch für die Demonstration dieser Erscheinungen mittels des Projektionsmikroskops vor einem großen Auditorium.

schiedenen Varianten auch für andere Stoffe ausgeführt und stets im wesentlichen dieselben Resultate erzielt habe[1]).

Der Mechanismus der beschriebenen Erscheinungen ist sehr einfach und erklärt sich durch den langsamen Verlauf der Mischung der reagierenden Lösungen, welches durch Diffusion durch eine Schicht kryptokristallinischen („amorphen") Niederschlags geschieht. Wie bereits aus dem vorliegenden Vortrage bekannt ist, müssen gerade unter diesen Bedingungen Niederschläge mit verschiedenen Körnerformen entstehen.

Ich habe mit Absicht diesen Versuch angeführt, um an die Abhängigkeit der Niederschlagsformen von der Konzentration zu erinnern, und nun kann man sich leicht eine Idee machen, auf welche Weise sich die Form disperser Teilchen in der oben erwähnten Serie dispersoider Lösungen verändert. Bei sehr schwachen und frisch angefertigten, dispersoiden Lösungen stellen die dispersen Teilchen meistenteils einzelne kompakte, vollflächige Ultramikrokristalle dar. Bei dem Altwerden dieser Lösungen entstehen aus diesen kompakten Ultramikrokristallen auch Aggregatteilchen. Bei etwas größeren Konzentrationen enthalten die dispersoiden Lösungen Teilchen, welche räumliche Kristallite und deren Zusammenhäufungen, d. h. Aggregatteilchen darstellen. Bei noch größeren Konzentrationen bestehen die dispersen Teilchen schon fast ausschließlich aus feinsten Ultramikrokristalliten- oder Überultrakristalliten-Aggregaten, mit anderen Worten aus Ultraballen und Ultraflocken feinster Ultramikronen und Überultramikronen.

Da die Erscheinungen der „Aggregationskristallisation", der „Selbstreinigung" und der „Selbstumkristallisation" bereits eingehend besprochen wurden, glaube ich, daß ich mich bei diesen Erscheinungen, welche sich im Laufe der Zeit in der zu untersuchenden Serie dispersoider Lösungen abspielen, nicht weiter aufzuhalten brauche. Man muß sich besonders merken[2]), daß bei der Bildung sog. „kolloider" Niederschläge und Lösungen die dispersen Teilchen oft weniger beständige, kristallinische Modifikationen der betreffenden Stoffe darstellen.

---

[1]) Vgl. „Über einen besonders treffenden Beweis der Kristallinität ‚amorpher' Niederschläge usw." Kolloid-Ztschr. **6**, 209 (1910).

[2]) P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **38**, 1400 (1906).

§ 47. Bestimmung der inneren Struktur disperser Teilchen mittels Röntgenstrahlen.

(Untersuchungen von P. Scherrer).

Oben habe ich zwei Methoden für den direkten Nachweis der Kristallinität (Vektorialität) der Ultramikronen angeführt. Die erste Methode bestand darin, daß die Ultramikronen als Impfkeime für die Aufhebung der Übersättigung von Lösungen angewandt wurden, wobei bei geeigneter Ausführung der Versuche diese Impfkeime zu deutlichen Mikrokristallen anwuchsen, nicht aber zu flüssigen Tropfen oder irgendwelchen hypothetischen „amorphen" (?) Bildungen; die zweite Methode ist auf der Beobachtung begründet, daß Ultramikronen gallertartiger Niederschläge sich in unstreitig kristallinischen Bildungen — Sphärolithen — anordnen. Beide Methoden führen mit vollkommener Eindeutigkeit und Bestimmtheit zu derselben Schlußfolgerung, daß die Ultramikronen kristallinische Bildungen sind, und daß zwischen einzelnen Ultramikronen vektoriale Kräfte wirken.

Wenn mittels dieser Methoden die Kristallinität (Vektorialität) ultramikroskopischer Teilchen zweifellos bewiesen wird, so sind beide Methoden vollkommen machtlos, die innere Struktur der Ultramikronen, d. i. die Anordnung der Atome im Kristall aufzuklären.

Die glänzenden experimentellen Untersuchungen P. Scherrers, von denen ich nur sagen kann, daß ich glücklich bin, daß sie während meines Lebens ausgeführt worden sind, — über die Bestimmung der inneren Struktur von Ultramikrokristallen mittels Röntgenstrahlen — haben diese Frage über die Anordnung der Atome ganz erschöpfend gelöst.

P. Scherrer hat in seiner vortrefflichen Arbeit[1]) nachgewiesen, daß ein Ultramikron dispersoiden Goldes, dessen größte Dimension bloß 1,86 $\mu\mu$ ist, dasselbe Raumgitter wie ein großer, kompakter Goldkristall besitzt. Disperse Teilchen von Kieselsäure, Zinnsäure, Stärke u. dgl. Gallerten haben auch Raumgitter wie die großen Kristalle entsprechender Symmetriearten.

Natürlich werden die Gegner der Ansicht von der Kristallinität der Kolloide, denen jetzt nichts übrigbleibt als sich auf ihre letzte

[1]) Diese Daten wurden mir in einem privaten Briefe von meinem wissenschaftlichen Mitarbeiter, Dozenten an der Universität zu Riga, A. M. Janeks, mitgeteilt; die Originalarbeit von P. Scherrer habe ich leider noch nicht gesehen.

Verteidigungslinie zurückzuziehen, mit dem größten Eifer — weil es wirklich ihre letzte Hoffnung ist — hartnäckig behaupten, daß es doch Systeme gibt, wo die kristallinische Struktur auch durch Röntgenstrahlen nicht nachzuweisen ist, wie sie seiner Zeit behaupteten, daß, weil ich nicht alle „amorphen" Stoffe nach der „Impfungsmethode" untersuchen konnte, es doch einzelne Stoffe gibt, die nicht kristallisierbar sind[1]). Für mich und, ich glaube, auch für jeden anderen, der ebenso wie ich sich die Mühe gegeben hat, die „Relativität" der Kristallisationsphänomene unter verschiedenen physikalisch-chemischen Bedingungen zu durchdenken, ist es vollkommen klar, daß es nicht nur keine festen amorphen Stoffe gibt, sondern daß sogar auch die Flüssigkeits- und Gasteilchen und die Teilchen in wahren Lösungen einen vektorialen Charakter haben.

Nicht genug damit, die Atomkomponenten, die Elektronen, sind auch vektorial, und sollten wir bei weiterem Fortschritte der Naturwissenschaft die Elektronen in noch kleinere disperse Teilchen zerlegen, werden auch diese neuen Teilchen vektorial sein usw.

Ich bin fest überzeugt, daß die Wissenschaft schließlich zu der Konzeption gelangen wird, welche ich schon seit Jahren adoptiert habe, nämlich, daß alle kontraktiven Prozesse durch eine Energieart (resp. -arten), welche man am richtigsten die kontraktive, vektoriale Energie nennen könnte, geregelt werden.

Für die Feststellung der inneren kristallinischen Struktur vieler kolloider Systeme (insbesondere der Gallerten) hat man nur die verschiedensten sphärolithischen Niederschläge und aus Flüssigkeitstropfen bestehenden Niederschläge mittels Röntgenstrahlen zu untersuchen und die entsprechenden Röntgenogramme miteinander zu vergleichen; dabei wird sich zweifellos die Tatsache erweisen, daß es gar keine „amorphen" Systeme gibt, und daß alle Systeme aus vektorialen dispersen Teilchen zusammengestellt sind, wobei

---

[1]) Bemerkungen. Zu meinem Bedauern habe ich der „Kolloidchemie" von R. Zsigmondy (3. Auflage 1920) entnommen (s. Nachträge am Ende des genannten Buches), daß P. Scherrer selbst, auf Grund eigener Versuche die Gelatinegallerte, gutes Glas und die Flüssigkeiten als amorphe Systeme, d. h. als Systeme, die keine kristallinisch-dispersen (vektorialen) Teilchen enthalten, betrachtet. Doch ist meine tiefste Überzeugung, die ich im vorliegenden Texte ausgesprochen habe, nach P. Scherrers Schlußfolgerungen nicht im geringsten geändert.

die Systeme sich voneinander nur dadurch unterscheiden, daß sie verschiedene „Orientierungsgrade" dieser vektorialen Elemente[1]) besitzen.

§ 48. Die Debye-Scherrersche Methode als eine der direkten Beweismethoden der Vektorialität der dispersen Teilchen in „amorphen" Systemen.

Von meinen Standpunkten aus ist die Debye-Scherrersche[2]) Methode natürlich als eine direkte Methode für den Beweis der Vektorialität der „amorphen" Systeme anzusehen. Obgleich ich dieser Methode, wie ich schon früher geäußert hatte, eine ungewöhnlich große Bedeutung und eine ungemein große Wichtigkeit für die Erkenntnis der inneren Struktur (d. h. der räumlichen Atomverteilung) von dispersen Kristallen zuerkenne, muß ich jedoch sagen, daß im Sinne der „Unmittelbarkeit" des Beweises lediglich der Vektorialität (Kristallinität) der dispersen Teilchen, die Debye-Scherrersche Methode meinen früher mit geteilten direkten Methoden gleichkommt. Wenn man gegen die „Unmittelbarkeit" meiner Methoden den Einwand geltend machen würde, daß das Auftreten von Kristallen aus kolloiden Lösungen als eine Umwandlung „amorpher" Körner in „kristallinische" Körner, nachdem sie mikroskopische Dimensionen erreicht haben, angesehen werden könnte, so könnte man mit noch größerem Recht sagen, daß bei Anwendung der Methode von Debye-Scherrer die Schwingungen der Röntgenstrahlen in den meisten Fällen eine Umwandlung der „amorphen" Körner in „kristallinische" hervorbringen.

Allerdings hat die Debye-Scherrersche Methode für die Mehrzahl von Forschern meinen direkten Methoden der Beweisführung für die Vektorialität der Körner amorpher Niederschläge gegenüber einen großen Vorteil aufzuweisen. Dieser Vorteil besteht in den „Bildchen" — den Debyeogrammen —, auf die man nur einen Blick zu werfen braucht, um entweder auf die Kristallinität (Interferenzstreifen auf den Debyeogrammen) oder auf die „Amor-

---

[1]) S. P. P. v. Weimarn, z. B. „Zur Systematik der Aggregatzustände der Materie" (l. c.).

[2]) P. Debye und P. Scherrer, Göttingener Nachr. **17** (Dez. 1915), Physik. Ztschr. **17**, 277 (1916) und P. Scherrer in R. Zsigmondys „Kolloidchemie", 3. Auflage.

phität“ (Ausbleiben der Interferenzstreifen, kontinuierlich geschwärzte Debyeogramme) des betreffenden Niederschlages[1]) zu schließen. Meine direkten Methoden dagegen geben keine solche „Bildchen“; erstens muß man diese Methoden durchdenken und verstehen, und zweitens ist ihre experimentelle Anwendung nicht selten umständlich und langwierig. Nichtsdestoweniger bin ich von der Unmittelbarkeit meiner Methoden und von der Richtig-

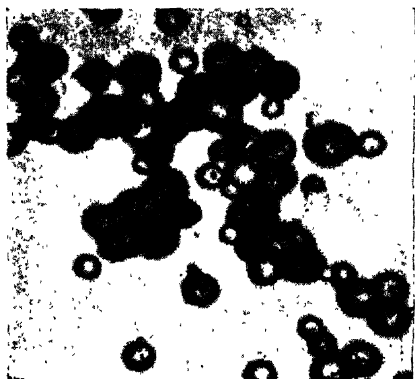



Abb. 90.

Abb. 91.

keit meiner Theorie überzeugt, und darum leugne ich die Existenz amorpher Körper ganz kategorisch selbst dann weg, wenn die „Bildchen“ der Debye-Scherrerschen Methode für diese Körper keine Interferenzstreifen zeigen.

Eine ausgezeichnete Illustration zu dem eben Gesagten bietet die Gelatine: nach P. Scherrers Röntgenophotographie zu urteilen, ist dieser Stoff „amorph“, dagegen ist er nach S. C. Bradfords[2]) Mikrophotographie (s. Abb. 90 und 91, Vergrößerung

[1]) Es steht mir gegenwärtig eine volle Apparatur nach Debye-Scherrer zur Verfügung. In nächster Zeit werde ich zeigen, daß man durch Zusammenmischen von hoch-dispersen Niederschlägen von verschiedenen kristallographischen Systemen usw., die aber jeder für sich als kristallinisch nach der Debye-Scherrerschen Methode erkannt worden sind, „amorphe“ Debyeogramme erhalten kann. Noch sei bemerkt (wie es durch J. A. Hedvall, Ztschr. f. anorg. Chemie **120**, 332 [1922] gezeigt wurde), daß „amorphe“ Diagramme auch im Falle der Anwendung von unpassendem Antikathodenmaterial erhalten werden.

[2]) S. C. Bradford, Biochemic. Journ. **17**, 230—232 (1923). Ausführlicher über die Resultate der Arbeiten S. C. Bradfords siehe auch unten im Teil über den temperatur-reversiblen kolloiden Zustand.

1400 fache) unzweifelhaft kristallinisch. Die mit gewöhnlichem Licht aufgenommene Mikrophotographie (Abb. 90) S. C. Bradfords zeigt eine ganz auffallende Ähnlichkeit mit dem, was ich unter dem Mikroskop für die „gallertartigen" Kristalle beobachtet hatte, über die ich Ihnen vor einiger Zeit berichtet habe.

Und von der Ähnlichkeit zwischen den Mikrophotographien in polarisiertem Licht (vgl. Abb. 89 und 91) für Gelatine und für meine „gallertartigen" Kristalle können Sie sich selber überzeugen.

Sie sehen also, meine Herren, daß das Ausbleiben von Interferenzstreifen auf den Debyeogrammen durchaus kein Beweis für die Existenz von Amorphie in der Natur ist und zum Schluß muß ich noch einmal mit voller Bestimmtheit sagen, daß die Materie in allen ihren Zuständen vektorial ist, und daß die Fuchs-Tammannsche Lehre von der Amorphie eine Lehre ist, die der Wirklichkeit durchaus nicht entspricht.

Nun gehe ich zum zweiten Teil meines Vortrages über, in welchem der temperatur-reversible Zustand behandelt und seine Allgemeinheit bewiesen wird.

ZWEITER TEIL.

Die Allgemeinheit der temperatur-reversiblen Art des dispersoiden Zustands.

§ 49. Begriffsbestimmung der temperatur-reversiblen Art des dispersoiden Zustands.

Meine Herren, der zweite Teil meines Vortrages wird viel kürzer sein als der erste; Sie haben aus dem ersten Teile von den meisten dispersoidologischen Erscheinungen Kenntnis erhalten, was die wiederholte Beschreibung erspart.

Unter der temperatur-reversiblen Art des dispersoiden (kolloiden) Zustands versteht man den Zustand solcher flüssiger (innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls), wahrer oder kolloider Lösungen, welche bei mehr oder weniger raschem Abkühlen in Gallerten oder Gläser (feste Gallerten) übergehen, deren primäre Strukturelemente (disperse Teilchen) während des ganzen Abkühlungsprozesses die für die Möglichkeit der Feststellung ihrer regelmäßigen Form erforderlichen mikroskopischen Größen nicht erreichen; im weiteren müssen diese Gallerten oder Gläser bei mehr

oder weniger raschem Erwärmen in die ursprünglichen flüssigen Systeme übergehen, ohne während des Erwärmungsprozesses grobdisperse Teilchen auszuscheiden. Der vorliegende Teil meines Vortrags hat den Nachweis der Allgemeinheit eines derartigen typischen temperatur-reversiblen, dispersoiden Zustands zum Ziel.

§ 50. Einige Beispiele des temperatur-reversiblen, dispersoiden Zustands in Dispersionsmedien, welche in reinem Zustande beim Erstarren leicht in großen Kristallen erhalten werden können und relativ hohe Schmelztemperaturen haben (z. B. Wasser).

Aus einer ganzen Menge von Beispielen leicht in temperatur-reversiblem kolloiden Zustande herstellbarer, wässeriger Salzlösungen werde ich einige Beispiele wählen und in der Form einer Tabelle, in welcher die Versuchsresultate dieser dispersen Systeme zusammengestellt sind, wiedergeben[1]).

Benennung des Stoffes	Seine Löslichkeit und Hydratformen	Verhalten bei rascher Abkühlung
1. $Mn(CNS)_2$	Die Löslichkeit des vier Hydratwasser enthaltenden Salzes bei 20° C: 135 g Salz in 100 g Wasser. Hydrate mit 2, 3 und 4 H_2O.	Vollkommen durchsichtiges Glas von hellgrüner Farbe. Die ursprüngliche Färbung der Lösung ist dunkelgrün.
2. $Sr(CNS)_2$ 3. $Ca(CNS)_2$ 4. $Ba(CNS)_2$	Fast dasselbe wie bei $Mn(CNS)_2$.	Wasserklare, farblose Gläser.
5. $Al_2(SO_4)_3$	Die Löslichkeit des 18 Hydratwasser enthaltenden Salzes bei 20° C: 36 g wasserfreies Salz in 100 g Wasser. Hydrate: 10 H_2O; 18 H_2O- und 27 H_2O bei niedrigen Temperaturen.	Wasserklares, farbloses Glas.
6. $CaCl_2$	Die Löslichkeit des Salzes mit 6 Hydratwasser bei 20° C: 74 g in 100 g H_2O; bei —25° C: 50 g in 100 H_2O.	Wasserklares, farbloses Glas.

[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **6**, 182 (1910); **9**, 25—28 (1911).

	Hydrate: $6H_2O$, $4H_2O$ $3H_2O$, $2H_2O$, H_2O. Es gibt noch einen Hinweis auf 15 H_2O (de Coppet).	
7. $AgNO_3$	Löslichkeit bei 20° C: 215 g; bei 0° C: 115 g. Keine Hydrate; von 100° C und niedriger.	Trübes, festes, disperses System oder trübes Glas.
8. Fe_2Cl_6	Die Löslichkeit des Salzes mit 12 Hydratwasser bei 20°: 92 g; bei 27° C: 54 g. Hydrate: $12H_2O$, $7H_2O$, $5H_2O$, $4H_2O$.	Durchsichtiges Glas von anfangs gelber Farbe, darauf verändert sich die Farbe rasch in Hellgrün.
9. Li_2CrO_4	Löslichkeit bei 18° C: 111 g des Salzes mit zwei Hydratwasser. Von anderen Hydraten ist nichts bekannt.	Gelbes, durchsichtiges Glas, das die Farbe nicht verändert.
10. $Na_4Mn(CNS)_6 \cdot 12H_2O$ 11. $K_4Mn(CNS)_6 \cdot XH_2O$	Sehr lösliche und hydratationsfähige Salze.	Gallerte und Gläser bilden sich sehr leicht.

Bemerkung. Außer den in dieser Tabelle angeführten kann man mit Erfolg für die Demonstration der Bildung von ganz durchsichtigen, festen Gallerten bei raschem Abkühlen konzentrierte wässerige Lösungen folgender Stoffe (bei geeigneter Konzentration) anwenden: H_2SO_4, $MnSO_4$, $ZnCl_2$, $Pb(ClO_3)_2$, $ZnBr_2$, $Al(NO_3)_2$, ZnJ_2, $KHCO_2$, Kaliumarsenit, NaCNS und natürlich auch einige andere, zur Solvatation neigende, gut in Wasser lösliche Verbindungen.

Für die Versuche wurden konzentrierte, von der Sättigungskonzentration bei Zimmertemperatur nicht allzu weit abweichende, wässerige Lösungen der Salze verwendet; die Abkühlung wurde in dünnwandigen Probiergläsern (5—10 mm im Durchmesser) ausgeführt; die Lösungen wurden in die Probiergläser bis zu einem Viertel ihrer Höhe gegossen und in flüssige Luft eingetaucht; für die Erwärmung wurden die Probiergläser mit den Lösungen in Alkohol von Zimmer- oder einer etwas höheren Temperatur oder in heißes Wasser u. dgl. eingetaucht.

Wenn man die zweite Rubrik der Tabelle beachtet und sich zugleich einiger Daten aus dem ersten Teile des Vortrags entsinnt, werden die Schlüsse, welche aus den Daten dieser Tabelle zu ziehen sind, vollständig verständlich sein.

Doch muß ich vor allen Dingen die Auffassung der Natur wahrer Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten darstellen, zu welchen meine dispersoidologische Theorie der Lösungen geführt hat, deren Grundprinzipien ich im zweiten Vortrage zu erläutern gedenke. Wir müssen uns eine wahre Lösung eines sehr gut löslichen, festen Stoffes als disperses System vorstellen, in dessen Dispersionsmedium sich hochdisperse Teilchen von verschiedenen Größen und von verschiedenen Solvationsgraden (in speziellem Falle Hydratationsgraden) befinden, wobei in Abhängigkeit von der Zahl der Moleküle in diesen dispersen Teilchen sich nicht nur die Zahl der an sie gebundenen Dispersionsmediums-Moleküle, sondern auch die Bindungsbeständigkeit dieser Moleküle mit denen[1]) des gelösten Stoffes verändert. Die grenzenlose Stabilität einer ungesättigten, wahren Lösung ist durch die sich in dieser Lösung immerwährend abspielenden dynamischen und kinetischen Prozesse der Aggregation und Dispergation, Solvatation und Desolvatation, welche von der stets vorhandenen kinetisch-molekularen Ungleichartigkeit aufrecht erhalten wird, bedingt. Sollte die erwähnte Ungleichartigkeit fehlen, so würde die Existenz einer wahren Lösung von dem zu untersuchenden Typus kaum möglich sein.

Wenn eine übersättigte, wahre Lösung grobdisperse Kristalle irgendeines Hydrats ausscheidet, so enthält dieses Kristallohydrat bedeutend weniger Hydratwasser als der größte Teil der sich in der Lösung befindenden Teilchen; mit anderen Worten, bei der Kristallisation geschieht eine partielle oder eine vollständige Dehydratation disperser Teilchen.

Indem wir wahre Lösungen des in Frage kommenden Typus rasch abkühlen, ist es, als hätten wir diese Lösungen in Zuständen, welche dem Zustande bei Zimmertemperatur nahestehen, gehärtet. Doch muß man bedenken, daß, wenn bei höheren Temperaturen die Atmosphäre der Dispersionsmediums-Moleküle verhältnismäßig locker an die dispersen Teilchen gebunden und stark verdünnt ist, diese Atmosphäre bei niedrigen Temperaturen dicht wird und sich fest an die Teilchen fixiert; bei sehr niedrigen Temperaturen vollzieht sich die Umwandlung eines Solvats in ein anderes resp. in andere sehr langsam.

Nach diesen Erwägungen wird klar sein, daß feste Stoffe, die eine ausgesprochene Neigung für starke Solvatation besitzen, bei sehr

[1]) Ich meine hierunter die Moleküle desolvatisierter (im speziellen Fall anhydrischer) Stoffe.

rascher Abkühlung ihrer wahren Lösungen nichts außer Gallerten oder Gläser (vollkommen feste Gallerten) geben können. Es ist besonders klar, daß in einem Gemische disperser Teilchen von verschiedenen Solvatationsgraden — unter der Bedingung sehr langsamer Umwandlung bei sehr niedrigen Temperaturen des einen Solvats in ein anderes — einzelne Teilchen nicht zu größeren, homogenen Kristallen zusammenwachsen können, sondern ein Gemisch feinster ultramikroskopischer Teilchen, also eine Gallerte[1]) oder eine vollkommen feste Gallerte (Glas) bilden müssen.

Wenn das Wasser mit dem anhydriden-Teile schwach (s. Tabelle über $AgNO_3$) verbunden ist, so werden bei gleichen Abkühlungs-Geschwindigkeitsbedingungen keine wasserklaren, festen Gallerten, sondern nur trübe, disperse Systeme erhalten. Doch wenn, wie wir bald sehen werden, die $AgNO_3$-Lösung noch rascher auf sehr niedrige Temperaturen gebracht wird, so erhält man auch für dieses Salz eine wasserklare, feste Gallerte; denn es gelingt dabei, verschiedene Hydratationsstadien — $AgNO_3 \cdot x H_2O$ — disperser Teilchen zu fixieren.

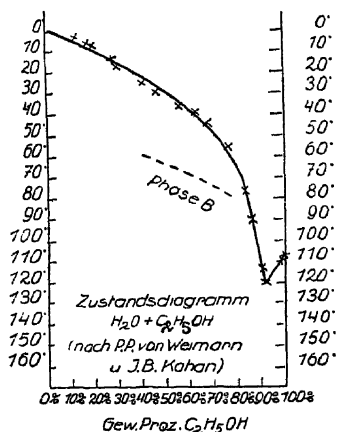
§ 51. Einige Beispiele des temperatur-reversiblen, dispersoiden Zustandes in Dispersionsmedien, welche in reinem Zustande sehr niedrige Schmelztemperaturen haben und selbst leicht zu festen Gallerten erstarren (z. B. Alkohole der Fettreihe).

In dieser Richtung hatte ich schon längst mit J. B. Kahan eine Reihe von Versuchen ausgeführt; in erster Linie wurde das binäre System $C_2H_5OH + H_2O$[2]) untersucht. Die Schmelzkurve

[1]) Um den gallertartigen Zustand, den die oben erwähnten Salzlösungen annehmen, in anschaulicher Weise zu demonstrieren, muß man die Wände der Probiergläser mit festen Gallerten (z. B. die aus wässeriger Fe_2Cl_6-Lösung erhaltenen), nachdem man sie aus dem Kühlungsgemische herausgenommen hat, etwa in der Mitte der Gallertstange mit einem Diamant zerschneiden oder auf andere Weise rings um das ganze Probierglas einen Riß erzeugen.

Dabei wird sich beim Erwärmen das abgebrochene Ende des Probierglases zu biegen anfangen, in dem Maße wie die feste Gallerte die leimartige Konsistenz der gewöhnlichen Gallerten annimmt; die allmähliche Veränderung der Konsistenz der Gallerten bis zum Zustande einer sehr zähen Flüssigkeit läßt sich auf diese Weise leicht dem ganzen Auditorium demonstrieren.

[2]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **10**, 198 (1912); P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **42**, 371, 480 (1910; P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **12**, 303 (1913); P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **46**, 630 (1914). Dasselbe System wurde einige Jahre

dieses Systems ist in das Schema eingetragen[1]). Die punktierte Linie zeigt, daß bei relativ raschem Abkühlen eine unbeständige Phase ausgeschieden wird, deren Kristalle nicht zur hexagonalen, sondern zur kubischen Symmetrieart gehören (diese punktierte Linie ist nur sehr annähernd, schematisch eingezeichnet). Ob diese Kristalle eine kubische Modifikation des Eises sind, wie Barendrecht[2]) dachte, oder eine unbeständige Verbindung des Alkohols mit Wasser, kann man nicht mit Sicherheit sagen. Vorläufig sei, bis die Frage aufgeklärt ist, diese Phase durch B bezeichnet.

Bei langsamem Abkühlen (das Probierglas wurde in ein anderes, weiteres Probierglas gebracht und auf diese Weise eine Lufthülle erzeugt) in einem Gemische von CO_2 mit Äther scheiden die alkoholisch-wässerigen Lösungen mit 76,83% bis 39,95% Alkohol in der Lösung das gewöhnliche, hexagonale Eis aus. Bei rascherem Abkühlen in demselben Gemisch entsteht die kubische Phase B.

Bei mäßig schnellem Abkühlen wird die Phase B in der Form von großen Würfeln (etwa 1 cm Randlänge), welche in hundert Farben spielen, erhalten; diese Würfel sind nicht kompakt, sondern wie aus feinsten dispersen Teilchen gewoben; man könnte sagen, daß diese Würfel gewissermaßen ein Modell eines kubischen Raumgitters darstellen. Diese regenbogenbunten, porösen Würfel zeigen (insbesondere bei intensiver Beleuchtung) ein wundervolles Farbenspiel. Bei raschem Abkühlen scheidet sich die Phase B in der Form regenbogenartig gefärbter, radialer Sphärolithe aus.

---

später von N. A. Pouschin und A. A. Glagolewa (Journ. d. Russe. Chm. Ges. **46**, 629 (1914); **47**, 100 (1915)) mittels eines Registrierpyrometers untersucht; N. A. Pouschin hat das Auftreten der Phase B nicht bemerkt; im ganzen sind die Resultate von Pouschins Arbeiten den von uns erhaltenen ziemlich ähnlich.

[1]) Die Temperaturablesungen wurden an einem mit Petroläther gefüllten Thermometer gemacht, wobei keine Korrekturen im Vergleich zum normalen Thermometer gemacht wurden.

[2]) Barendrecht, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 234—241 (1896).

Die Schmelzkurve enthält keine deutlichen Hinweise auf die Existenz etwaiger chemischer Verbindungen zwischen Alkohol und Wasser; doch ist dies noch kein Beweis, wie man aus dem zweiten Vortrage sehen wird, daß es keine solchen Verbindungen in hochdispersem Zustande in Lösung gibt.

Wasserklare, feste Gallerten werden bei der Abkühlung alkoholisch-wässeriger Lösungen mit Alkoholgehalt von 99,4—92,7 % inklusiv in flüssiger Luft, wenn man Probiergläser von 10 mm Durchmesser verwendet, und bis 85,6 %, wenn die Probiergläser einen Durchmesser von 2—3 mm haben, erhalten. Bei geringerem Gehalte an Alkohol oder bei langsamerem Abkühlen der oben angegebenen, alkoholisch-wässerigen Lösungen entstehen opaleszierende, feste, disperse Systeme oder grobdisperse Systeme, je nachdem die Abkühlungsgeschwindigkeit größer oder kleiner gewesen ist. Die mitgeteilten Fakta zeigen uns, daß bei entsprechenden Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten alkoholisch-wässerige Lösungen Beispiele des temperatur-reversiblen Zustandes bieten.

Sehr viele Salze und einige Grundstoffe bilden in ihren alkoholisch-wässerigen Lösungen bei Abkühlung in flüssiger Luft feste Gallerten, welche bei geeignet raschem Erwärmen die ursprünglichen flüssigen Lösungen ergeben, ohne grobdisperse Phasen dieser Stoffe auszuscheiden und sogar ohne irgendeine, mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbare Opaleszenz zu zeigen.

Die große Anzahl der Beispiele reversibel-gelatinierbarer Lösungen, wie durch Versuche mit J. B. Kahan[1]) nachgewiesen wurde, und ebenso weitere Versuche mit Lösungen von verschiedenen Stoffen in Alkoholen der Fettreihe sprechen ganz bestimmt dafür, daß die Anzahl der Beispiele des reversiblen kolloiden Zustandes grenzenlos erweitert werden kann. Daraus folgt, daß die Allgemeinheit des temperatur-reversiblen Zustandes nicht dem geringsten Zweifel unterliegt.

---

[1]) Zusammen mit meinem Assistenten J. B. Kahan wurden bei verschiedenen Temperaturen etwa 300 Aggregationen und Dispergationen in alkoholisch-wässerigen Lösungen von den folgenden Stoffen untersucht: S, P, J, H_2O, C_2H_5OH, NaCl, NaBr, NaJ, NaCNS, KCl, KBr, KJ, KSNS, NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4CNS, RbCl, RbBr, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3, LiCl, LiBr, $CaBr_2$, CaJ_2, $Ba(CNS)_2$, $Sr(CNS)_2$, $AgNO_3$, C_6H_4ONa. Vgl. P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **12**, 303 (1913).

§ 52. Einige Verschiedenheiten in dem Verlaufe der temperatur-reversiblen, kolloiden Aggregation und Dispergation bei Stoffen, welche Neigung zur Solvatation in dem gewählten Dispersionsmedium besitzen, und bei Stoffen, welche zur Solvatation wenig geneigt sind. Stark solvatiertes Natriumchlorid als Beispiel des temperatur-reversiblen, kolloiden Zustandes.

Bei dem Studium des Verlaufs der Prozesse temperatur-reversibler, kolloider Aggregation und Dispergation treten einige Verschiedenheiten im Ablauf der genannten Prozesse bei Stoffen, welche Neigung zur Solvatation in dem gewählten Dispersionsmedium in verschiedenem Maße besitzen, ganz auffallend hervor. Um diese Verschiedenheiten deutlich hervorzuheben, werde ich einige Beispiele anführen und dieselben einer Analyse unterwerfen.

Zuerst werde ich mich bei der Aggregation und der Dispergation von zwei Stoffen, dem Fe_2Cl_6 und dem $AgNO_3$, in wässerigem Dispersionsmedium etwas aufhalten. Der erste dieser Stoffe, wie bereits aus dem oben Mitgeteilten bekannt, gibt eine ganze Reihe Kristallohydrate; was den zweiten Stoff anbelangt, so ist es bis jetzt noch nicht gelungen, auch ein einziges Kristallohydrat dieses Stoffes zu isolieren; $AgNO_3$ kristallisiert ohne Wasser und kann in zwei verschiedenen kristallinischen Formen erhalten werden. Die Löslichkeit von $AgNO_3$ in Wasser bei 20° C ist ca. 68 %, und die Löslichkeit von Fe_2Cl_6 (der Sättigungsstoff ist das $Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$) bei 20° C beträgt ca. 48 % wasserfreies Salz.

Man bringe in zwei dünnwandige Probiergläser je 4—5 ccm von Fe_2Cl_6- und $AgNO_3$-Lösungen (die Konzentrationen beider Lösungen seien den Sättigungskonzentrationen ziemlich nahe) und tauche nun diese Probiergläser nacheinander in flüssige Luft ein. Man bringt das Probierglas mit der Fe_2Cl_6-Lösung in die flüssige Luft hinein und nimmt es nach Beendigung des stürmischen Siedens der flüssigen Luft wieder heraus, bringt es für einen Augenblick in absoluten Alkohol (das wird darum gemacht, weil sonst sich das Glas in der Luft mit Reif bedecken würde, und man den Inhalt des Glases nicht sehen könnte) und kippt es dann mit der Öffnung nach unten um. Man sieht, daß nichts herausfließt, und daß das Probierglas schon keine dunkelrotbraune Flüssigkeit (die flüssige Lösung von Fe_2Cl_6), sondern eine ganz durchsichtige, hellgrüne, feste Gallerte (Glas) enthält.

Jetzt erwärme man das Probierglas ein wenig mit der Hand,

bringe es ab und zu wieder in absoluten Alkohol hinein, wobei man den Veränderungen, die an der Gallerte auftreten, immer folgen kann. Man sieht, wie die feste Gallerte immer gelber wird; jetzt verliert die Gallerte ihre feste Konsistenz und wird zuerst gallertartig zäh und schließlich ganz dünnflüssig. Nun hat unser System wieder die Zimmertemperatur erreicht, und man hat wieder eine flüssige Lösung von derselben Farbe wie vor dem Eintauchen in flüssige Luft.

Während des Verlaufs der Prozesse der Aggregation und der Dispergation ist die Lösung stets vollkommen durchsichtig geblieben, nur die Färbung der Lösung hatte sich verändert und auch ihre Konsistenz und zwar von ganz flüssiger bis zu der Konsistenz von festem sprödem Glase. Es ist leicht nachzuweisen, daß die Lösung in der Form von fester Gallerte wirklich spröde war; dazu bringt man das Probierglas mit der Fe_2Cl_6-Lösung wieder in flüssige Luft hinein und halte es darin etwas länger als vorher. Man hört ein Knistern, welches durch das Platzen und Reißen der vollkommen fest gewordenen Gallerte der Fe_2Cl_6-Lösung verursacht wird, und wenn man jetzt das Probierglas herausnimmt, kann man sehen, daß die hellgrüne Gallerte eine Menge Risse hat. So geht also diese Lösung von Fe_2Cl_6 in Wasser bei den angewandten Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten auf temperatur-reversible Weise aus dem Zustande flüssiger, vollkommen durchsichtiger Lösung in den Zustand vollkommen durchsichtiger, fester Gallerte und umgekehrt über. Es versteht sich von selbst, daß bei kleineren Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten derselben Fe_2Cl_6-Lösung schon keine durchsichtigen Systeme zu erlangen sind, sondern es werden feste Phasen in mehr oder weniger grober Form ausgeschieden.

Jetzt nehme man das zweite Probierglas mit der wässerigen, bei Zimmertemperatur fast gesättigten $AgNO_3$-Lösung und kühle es ab und erwärme es ganz auf dieselbe Weise, wie man es mit dem Probierglase mit der Fe_2Cl_6-Lösung gemacht hat. Man sieht, daß man in diesem Falle ein trübes, festes disperses System oder Glas und nach dem Erwärmen eine trübe Flüssigkeit, welche schließlich infolge des Auflösens der ausgeschiedenen Kriställchen wieder zu der ursprünglichen klaren Lösung wurde, erhält.

In drei Probiergläsern befinden sich auch bei Zimmertemperatur fast gesättigte $AgNO_3$-Lösungen, aber nicht in Wasser, sondern der Reihe nach in 92,27-, 99- und 99,4proz. Äthylalkohol. Taucht

man diese Probiergläser in flüssige Luft ein und nimmt sie nach einigen Minuten wieder heraus, so sieht man, daß die $AgNO_3$-Lösungen im gegebenen Falle ganz wasserklare, feste Gläser gegeben haben.

Ich mache noch auf die alkoholischen Lösungen von NaCl und S sowie auf deren Verhalten beim Abkühlen in einem Gemisch von fester CO_2 mit Äther (ca. —80° C) und in flüssiger Luft[1]) aufmerksam. Die Schwefellösungen in 99,4proz. Alkohol, mit denen die Experimente ausgeführt wurden, haben die Konzentrationen von 0,038 und 0,023 % gehabt. Die NaCl-Lösungen waren bei Zimmertemperatur gesättigt; für die erste Lösung wurde 99,4proz. Alkohol gebraucht, für die zweite 99 %. Die Versuche mit Abkühlen der Lösungen wurden in zugeschmolzenen Probiergläsern aus Jenaer Glas ausgeführt.

Leider stimmen die existierenden Daten über die Löslichkeit von NaCl in Äthylalkohol nicht vollkommen überein; ich habe diese Daten aus den Nachschlagebüchern von Landolt und von Seidell in der folgenden Tabelle angeordnet.

Gehalt des Äthylalkohols in Prozenten	Temperaturen, bei denen die Löslichkeit bestimmt wurde	Löslichkeit des NaCl in Prozent	Autor
100	18,5° C	0,065	Lobry de Bruyn
100	17° C	0,09	Lobry de Bruyn
100	25° C	0,065	Turner und Bisset
95,5	15° C	0,18	Wagner
90	30° C	0,43	Taylor
90	30° C	0,50	Taylor

Auch wenn man die kleinsten Zahlen für die Löslichkeit von NaCl in Alkohol annimmt, so werden die in Betracht kommenden Schwefellösungen dennoch um das Mehrfache schwächer sein als die der Abkühlung unterworfenen NaCl-Lösungen.

Die Resultate der Beobachtungen bei der Abkühlung von alkoholischen Lösungen von NaCl und S sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden (P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan).

[1]) Diese Untersuchungen wurden seiner Zeit zusammen mit meinem Assistenten J. B. Kahan ausgeführt.

	Kühlungsgemisch: feste CO_2+Äthyläther (ca. —80° C). Durchmesser des Probierglases ca. 10 mm	Flüssige Luft. Durchmesser des Probierglases 10 mm	Flüssige Luft. Durchmesser des Probierglases 2,5—3 mm
0,038% Schwefellösung in 99,4% Äthylalkoh.	Milchigweiße, kaum durchscheinende Flüssigkeit schon nach 5 Minuten Abkühlung	Stark milchig opaleszierende, kaum durchsichtige, ganz feste Gallerte	Bläulich opaleszierende, ganz feste Gallerte
0,023% Schwefellösung in 99,4% Äthylalkohol	Schwach opaleszierende Flüssigkeit nach 5 Minuten Abkühlung	Weißlich-bläulich opaleszierende, gelblich durchscheinende, ganz feste Gallerte	Ganz feste Gallerte mit kaum merkbarer, bläulicher Opaleszenz
Gesättigte Lösung von NaCl in 99,4% Äthylalkohol	Abkühlung über 3 Stunden: die Flüssigkeit bleibt wasserklar	Wasserklare, ganz feste Gallerte	—
Gesättigte Lösung von NaCl in 99% Äthylalkohol	Abkühlung über 3 Stund.: die Lösung bleibt wasserklar	Wasserklare, ganz feste Gallerte	—

Aus dieser Tabelle kann man deutlich ersehen, daß sich alkoholische Lösungen von Schwefel und von Natriumchlorid beim Abkühlen merkbar verschieden verhalten. Doch kann man durch Veränderung einiger physikalisch-chemischer Bedingungen die Schwefellösung dazu zwingen, sich beim Abkühlen wie auch beim Erwärmen auf dieselbe Weise wie die NaCl-Lösung zu verhalten.

Ich nehme zwei Probiergläser — ein 3 mm weites und ein 6 mm weites —; in das erste Glas gieße ich Schwefellösung (0,0076 %) in 99,4proz. Alkohol und in das zweite eine bei Zimmertemperatur fast gesättigte Lösung von NaCl in Äthylalkohol (ca. 99 %) ein.

Wenn ich jetzt diese beiden Probiergläser in flüssige Luft einsenke, so erhalte ich in beiden Gläsern wasserklare, vollkommen feste Gallerten.

Bei Erwärmung der Probiergläser in der Hand, wie es bei den Versuchen mit Fe_2Cl_6-Gallerten gemacht wurde, gehen beide Gallerten in ihre ursprünglichen, flüssigen Lösungen über, wobei keine Opaleszenz entsteht.

Aus diesen Versuchen tritt klar hervor, daß für Schwefel — einen Stoff, welcher bedeutend weniger Neigung zum Solvatisieren hat als NaCl (es existieren z. B. Kristallohydrate: NaCl · $2H_2O$) — der temperatur-reversible, kolloide Zustand durch Verminderung der Konzentration der Lösung und durch bedeutende Erhöhung der Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten erreicht wird.

Die oben beschriebenen Verschiedenheiten haben quantitativen Charakter.

Es gibt bekanntlich keine absolut indifferenten Stoffe, und die Schwefelmoleküle z. B. können schon bei sehr niedrigen Temperaturen eine ganz merkliche Kohäsion mit den Alkoholmolekülen zeigen; denn die Intensität der kontraktiven, gegenseitigen Wirkungen der sich berührenden Atome und Moleküle steigt mit sinkender Temperatur.

Doch wollen Sie, meine Herren, Ihre Aufmerksamkeit noch einmal den alkoholisch-wässerigen Lösungen von NaCl zuwenden (in engen Probiergläsern von 2—3 mm lichter Weite gibt eine NaCl-Lösung auch in 85,6 proz. Alkohol beim Eintauchen in flüssige Luft eine vollkommen durchsichtige, feste Gallerte). Sie erinnern sich wohl, daß die NaCl-Lösungen in 99,4- und 99 proz. Alkohol, nachdem sie sich bei einer Temperatur von —80° C über 3 Stunden befanden, keine Kristalle ausschieden. Doch kann diese Nichtausscheidung von Kristallen nur in dem Falle stattfinden, wenn wir uns enthalten, das zugeschmolzene Probierglas mit der alkoholischen Lösung allzu häufig aus dem Kühlungsgemisch zur Beobachtung herauszunehmen, und wenn wir es bei dem Herausnehmen nicht allzu häufig schütteln; mit anderen Worten, ein Nichtauftreten der Kristallisation von NaCl während einer längeren Zeit findet in dem Falle statt, wenn seine Lösung sich in ruhendem Zustande bei niedriger Temperatur (ca. —80° C) befindet. Wenn man aber das Probierglas häufig herausnimmt (dabei erwärmt sich die Lösung) und schüttelt, wonach man es wieder in das Kühlungsgemisch (—80°) eintaucht, so gelingt es natürlich, eine Kristallisation hervorzurufen.

Die Zeitperiode, welche für das Auftreten einer merklichen Trübung (suspendierte Kriställchen) erforderlich ist, hängt in hohem Grade davon ab, wie oft das Probierglas aus dem Kühlungsgemisch (—80°) herausgenommen wurde, und wie lange sich das Probierglas während dieser Zeit bei höheren Temperaturen befand. Bei nicht allzu häufigem und kurz dauerndem Herausnehmen des Probierglases zum Schütteln und Beobachten

zeigte eine bei Zimmertemperatur fast gesättigte Lösung von NaCl in 99,4 proz. Alkohol eine merkliche Trübung nach 3 Stunden 15 Minuten ihres Aufenthalts in dem Kühlungsgemisch; bei einer bei Zimmertemperatur fast gesättigten NaCl-Lösung in 99 proz. Alkohol geschah dasselbe nach 3 Stunden 55 Minuten.

Diese Versuche zeigen, daß die NaCl-Lösungen in alkoholisch-wässerigem Medium bei sehr niedrigen Temperaturen leicht sog. übersättigte Lösungen geben.

Erst im zweiten Vortrage soll mit einiger Ausführlichkeit auf die übersättigten Lösungen eingegangen werden; es sei jetzt nur noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Übersättigung infolge einer relativ raschen Verstärkung — mit sinkender Temperatur — der Bindungen zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und den Molekülen des Dispersionsmediums auftritt. Diese Verstärkung der Bindung erschwert zugleich das Ausscheiden des Stoffes aus seiner Lösung in grobdisperser Form.

Wir müssen die Kristallisation (über Einzelheiten siehe zweiten Vortrag) als eine Desolvatation und das wahre Lösen als einen Solvatationsprozeß betrachten.

Wässerige Lösungen von NaCl sind bei gewöhnlichen Temperaturen nur in bescheidenem Maße übersättigungsfähig; das liegt an der relativen Schwäche der Bindung zwischen den Wassermolekülen und dem anhydrischen Teile des Solvatteilchens; bei Begegnungen dieser Solvatteilchen miteinander oder mit den Molekülen der Oberfläche eines wachsenden NaCl-Kristalls verläuft der Verdrängungsprozeß von Wasser bei der Bildung oder dem Wachsen eines NaCl-Kristalls mit relativ großer Geschwindigkeit. Bei niedrigen Temperaturen wird die Verlaufsgeschwindigkeit des Verdrängungsprozesses von Wasser immer kleiner und kleiner. Die Reaktion der Kristallisation bei progressiv sinkenden Temperaturen läßt sich durch das folgende Schema ausdrücken:

Je größer der Abstand auf dem vorliegenden Schema zwischen NaCl und xH_2O, desto schwächer (lockerer) ist die Bindung zwischen den Wassermolekülen und dem anhydrischen Teile des Solvatteilchens. Sollte sich die letzte Bindung noch verstärken, so werden sich aus der Lösung statt der NaCl-Kristalle schon $NaCl \cdot 2\,H_2O$-Kristalle oder andere Kristallohydrate ausscheiden. Wenn die Bindung, die wir jetzt untersuchen, noch stärker wird, so kann man auch durch Hineinbringen eines Impfkeims in die Lösung kein Wachsen dieses Keims auf Kosten des gelösten Stoffes hervorrufen; denn unter den beschriebenen Bedingungen verläuft der Desolvatationsprozeß äußerst langsam.

Diese Erscheinungen kann man bei niedrigen Temperaturen auch an solchen Stoffen demonstrieren, die um das Mehrfache löslicher sind als das NaCl in Wasser. Z. B. gelatinieren konzentrierte, wässerige Lösungen von $Mn(CNS)_2$ bei niedrigen Temperaturen (—80°, —190°) zu durchsichtigen Gallerten trotz Eintragen von z. B. einigen $Mn(CNS)_2 \cdot 4\,H_2O$-Kristallen in diese Lösungen.

Der Desolvatationsprozeß verläuft bei geeignet niedrigen Temperaturen bei allen Stoffen so außerordentlich langsam, daß es sehr schwer ist, im Laufe der gewöhnlichen Beobachtungsperioden das Anwachsen der Impfkeime wahrzunehmen.

Nach dem oben Mitgeteilten dürfte begreiflich sein, warum bei der Abkühlung einer Schwefellösung in Alkohol sehr bald in der ganzen Masse dieser Lösung verhältnismäßig grobdisperse Teilchen entstehen, und warum dieselbe Erscheinung bei den alkoholisch-wässerigen NaCl-Lösungen nicht vorkommt. Eine eingehende Auseinanderlegung des Kristallisationsprozesses kann indessen erst im zweiten Vortrage gegeben werden.

So verhalten sich also alkoholisch-wässerige NaCl-Lösungen bei kleinen Konzentrationen des NaCl innerhalb eines Intervalls sehr niedriger Temperaturen (ca. zwischen —80° C und —190° C) wie Lösungen der typischen temperatur-reversiblen Kolloide; mit anderen Worten, stark solvatisiertes NaCl[1]) ist ebenso wie jeder andere Stoff, welcher unter dieselben Bedingungen der Solvatation gebracht wurde, ein typischer Vertreter der reversiblen Kolloide. Der Unterschied zwischen einer alkoholisch-wässerigen NaCl-

---

[1]) Es ist natürlich, daß die solvatisierten NaCl-Moleküle sich bei niedrigen Temperaturen bis zu einem gewissen Grade miteinander assoziieren.

Lösung und einer wässerigen Gelatinelösung besteht darin, daß die Erscheinungen der temperatur-reversiblen, kolloiden Aggregation und Dispergation für die Gelatine innerhalb der für uns gewöhnlichen Temperaturen z. B. zwischen + 10 und + 100° C verlaufen, wogegen bei solvatisiertem NaCl dasselbe zwischen —80° C und —190° C geschieht. Dieser Unterschied ist aber rein quantitativ.

Welche Rolle spielt der Alkohol im Laufe des Gelatinierungsprozesses der NaCl-Lösung?

Dem Alkohol kann nur die Rolle eines Mediums mit einer sehr niedrigen Erstarrungstemperatur und einer beträchtlichen Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen zugeschrieben werden; denn Sie haben gesehen, daß alkoholische Lösungen von Schwefel von 0,03 und 0,023 % beim Abkühlen keine wasserklaren, sondern trübe Systeme ergaben, wogegen konzentriertere alkoholisch-wässerige (99,4- bis 99 proz. Alkohol) NaCl-Lösungen unter denselben Abkühlungsbedingungen zu wasserklaren Gallerten gelatinierten. Was die beträchtliche Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen anbelangt, so ist ihre Rolle darauf beschränkt, diese Gallerten der vollkommen festen Konsistenz näherzubringen. Die Tatsache, daß gewisse Gemische von Alkohol und Wasser bei raschem Abkühlen von selbst gelatinieren, ist nur eine Angelegenheit, die die Beobachtung der Aggregations- und Dispergationsprozesse anderer Stoffe in alkoholisch-wässerigem Medium erleichtert.

Jetzt seien zwei Tabellen (S. 332/333) aufgeführt, in welchen einige Resultate unserer Versuche (P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan) über das Gelatinieren alkohol-wässeriger Gemische und alkoholisch-wässeriger Lösungen zusammengestellt sind. Um diese Tabellen verstehen zu können, hat man folgendes zu beachten: Durch „Alkohol I", „Alkohol II", „Alkohol III", „Alkohol IV", „Alkohol V" und „Alkohol VI" wird Äthylalkohol von den Prozentgehalten 99,4% (Alkohol I), 99%, 92,27%, 85,6%, 83,1% und 76,83% in der angegebenen Reihenfolge bezeichnet; ferner bezeichnen die Abkürzungen z. B. NaCNS II, KCl III usw. entsprechend bei Zimmertemperatur fast gesättigte Natriumrhodanatlösung in 99 proz. Alkohol, bei Zimmertemperatur fast gesättigte Kaliumchloridlösung in 92,27% Alkohol usw.

Es wird aus diesen Tabellen ersichtlich, daß in der Tat alhoholisch-wässerige Lösungen vieler Stoffe die Eigenschaft besitzen, bei raschem Abkühlen zu gelatinieren. Leider fehlt die nötige

Erstarrung einiger Gemische von Alkohol und Wasser in einem Gemische von fester CO_2 + Äther und in flüssiger Luft.

Nach P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan.

Bezeichnung des abzukühlenden Systems	Abkühlung in einem Gemische fester CO_2 + Äthyläther. Probierglasdurchmesser = 10 mm	Abkühlung in flüssiger Luft. Probierglasdurchmesser = 10 mm	Abkühlung in flüssiger Luft. Probierglasdurchmesser = 2,5—3 mm
Alkohol I	Abkühlungsdauer 30 Minuten. Dünnflüssige, vollkommen wasserklare Flüssigkeit	Wasserklare, feste Gallerte (Glas)	Wasserklare, feste Gallerte (Glas)
Alkohol II	Abkühlungsdauer 30 Minuten. Dünnflüssige, vollkommen wasserklare Flüssigkeit	Wasserklare, feste Gallerte (Glas)	Wasserklare, feste Gallerte (Glas)
Alkohol III	Abkühlungsdauer 30 Minuten. Dünnflüssige, wasserklare Flüssigkeit. Zähigkeit natürlich höher als bei Alkohol II	Wasserklare, feste Gallerte (Glas)	Wasserklare, feste Gallerte (Glas)
Alkohol IV	Abkühlungsdauer 30 Minuten. Dünnflüssige, wasserklare Flüssigkeit, doch schon etwas zähe	In durchfallendem Licht rötliches, in reflektiertem trübweißes Glas	Wasserklare, feste Gallerte (Glas)
Alkohol V	Abkühlungsdauer 30 Minuten: Zähe, wasserklare Flüssigkeit	Milchigweißes, nur an den Seiten des Probierglases durchscheinendes Glas	An den Seiten bläulich opaleszierendes, in der Mitte milchigweißes Glas, rötlich durchscheinend
Alkohol VI	Das ganze System hat in glänzenden Sphärolithen kristallisiert	Milchigweißes, nicht durchscheinendes Glas	Milchigweißes Glas

Erstarrung alkoholisch-wässeriger Lösungen einiger Salze in flüssiger Luft.

Nach P. P. von Weimarn und J. B. Kahan.

Benennung der alkoholisch-wässerigen Salzlösungen	In 10 mm weiten Probiergläsern	In 2,5—3 mm weiten Probiergläsern
NaCl I	Vollkommen durchsichtiges Glas	—
NaCl II	Gleichfalls	—
NaCl III	Gleichfalls	—
NaCl IV	An den Seiten bläulich opaleszierendes, in der Mitte weißes, rötlich durchscheinendes Glas; vgl. Alkohol IV, wo deutlich hervortritt, daß kein NaCl, sondern Eis ausgeschieden wird. Bei Erwärmen wasserklare Flüssigkeit, die bei weiterem Erwärmen allmählich NaCl-Kristalle ausscheidet	Vollkommen durchsichtiges Glas
KCl I, KCl II, KCl III, **$CaBr_2$ II, CaJ_2 II, Rb_2CO_3 I, Cs_2CO_3 I, NaJ I,** NaJ II, NaJ III, **KBr I,** KBr II, KBr III, **$AgNO_3$ I,** $AgNO_3$ II, $AgNO_3$ III, **KJ I,** KJ II, KJ III, **RbBr II, NaBr I,** NaBr II, NaBr III, NaBr IV, **RbCl I, NaCNS I,** NaCNS II, NaCNS III, NaCNS IV, NaCNS V, NaCNS VI, **KCNS I,** KCNS II, KCNS III, KCNS V, KCNS VI, **NH_4CNS I,** NH_4CNS II, NH_4CNS III, **NH_4NO_3 I, NH_4NO_3 II,** NH_4NO_3 III, **NH_4Cl I,** NH_4Cl. II, NH_4Cl III.	Wasserklare, feste Gallerten (Gläser), welche bei relativ langsamem Erwärmen sich infolge der ausgeschiedenen grobdispersen Phasen trüben	In dünnen Probiergläsern bilden sich natürlich auch wasserklare Gallerten, nur geben sie in vielen Fällen bei schnellem Erwärmen die ursprüngliche Lösung, ohne in der Zwischenperiode grobdisperse Phasen auszuscheiden

Zeit, um eine ausführliche Analyse der Gelatinierungserscheinungen bei diesen alkoholisch-wässerigen Salzlösungen zu geben; doch möchte ich ausdrücklich hervorheben, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit der Lösung, welche für die Erhaltung dieser Lösung in einer

Gallertform erforderlich ist, in hohem Grade von den Werten der Umwandlungsgeschwindigkeiten von Solvaten in andere Solvate bedingt ist.

Jetzt bleiben nur noch einige Worte über die Gelatinierungsprozesse konzentrierter, wässeriger Fe_2Cl_6- und alkoholisch-wässeriger Lösungen von Jod zu sagen. Eine gesättigte Fe_2Cl_6-Lösung in Wasser (Bodenkörper $Fe_2Cl_6 \cdot 12\ H_2O$) bei 25° C enthält ca. 18,3 Moleküle H_2O auf jedes Molekül Fe_2Cl_6. Stellen Sie sich vor, daß bei sehr niedrigen Temperaturen noch wasserreichere Hydrate z. B. mit 16, 18, 20 usw. Molekülen Wasser existieren können.

Nehmen wir z. B. an, daß bei einer gewissen Temperatur der mittlere Hydratationsgrad auf 20 Moleküle Wasser pro Molekül Fe_2Cl_6 kommt. Es ist ganz begreiflich, daß unter dieser Bedingung das gesamte Wasser beim Abkühlen einer wässerigen Lösung der oben angegebenen Konzentration (18,3 Moleküle H_2O pro Molekül Fe_2Cl_6) von den Fe_2Cl_6-Molekülen gebunden wird, und die feste Gallerte ein hochdisperses Gemisch verschiedener Hydrate darstellen wird. Wenn man in einzelnen Fällen mit gelatinierenden konzentrierten, wässerigen Lösungen zu tun hat, kann ein kleiner Teil des Wassers auch freibleiben. Da sich dieses freie Wasser in grobdisperser Form auch in dem Falle nicht ausscheidet, wenn die Temperatur der Lösung weit unter ihren kryohydratischen Punkt heruntergebracht wurde, so ist es klar, daß in diesen Fällen auch das Eis sich in kolloidem Zustande und dabei in seiner temperatur-reversiblen Art befindet[1]).

Es wäre noch zu bemerken, daß die konzentrierten, wässerigen Lösungen zur Solvatation geneigter Stoffe ebenso wie das solvatisierte NaCl in alkoholisch-wässerigen Lösungen innerhalb eines gewissen Intervalls niedriger Temperaturen als typische Fälle des temperatur-reversiblen, kolloiden Zustandes zu betrachten sind. Innerhalb dieses Temperaturintervalls können die Lösungen verhältnismäßig langsam abgekühlt und wieder erwärmt werden, wobei sie wiederholt Gallerten und flüssige Lösungen ohne Ausscheidung von grobdispersen festen Phasen geben können.

Jetzt sei auf die Jodlösungen in 99,4proz. Äthylalkohol aufmerksam gemacht. Die Löslichkeit von Jod in alkoholisch-wässe-

[1]) Man erhält Eis im temperatur-reversiblen kolloiden Zustand, wie bereits oben gezeigt wurde, auch bei Abkühlung von Wasserlösungen in Alkoholen der Fettreihe, z. B. in Äthylalkohol.

rigen Lösungen ist nach den Daten von Brunner für 100proz. Alkohol 15,67% bei 15° C; bei 25° C (Mc Lauchlan) ist sie 24,538%, in 99,4proz. Alkohol ist die Löslichkeit von Jod nur um sehr wenig kleiner. Die Grundlösung von Jod in 99,4proz. Alkohol, mit welcher wir (P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan) experimentierten (J. Nr. 1), war bei Zimmertemperatur fast gesättigt; bei 0° C schied diese Lösung (beim Schütteln) nadelartige Kristalle aus; bei —80° C entstand in dieser Lösung (beim Schütteln und Herausnehmen aus dem Kühlungsgemisch) ein sehr feiner Niederschlag in der ganzen Masse der Flüssigkeit und teilweise am Boden (die Abkühlung dauerte 25 Minuten).

Die zweite Lösung von Jod (J. Nr. 2) in 99,4proz. Alkohol war um das 20fache schwächer als die erste; diese Lösung schied nach 6stündigem Abkühlen in einem Gemische von fester CO_2 mit Äthyläther kein Jod aus und blieb ganz durchsichtig.

Die dritte Lösung von Jod in 99,4proz. Alkohol (J. Nr. 3) war um das 120fache schwächer als die Grundlösung; diese Lösung, gleich der Lösung Nr. 2, schied nach 6stündigem Erhalten bei —80° C keine feste Phase aus und blieb durchsichtig.

Die Grundlösung von Jod (J. Nr. 1) war in einem Probierglas (D = 10 mm) kaum durchscheinend und hatte eine dunkelbraune Farbe[1]).

Die Resultate der Abkühlungsversuche aller drei Lösungen von Jod in flüssiger Luft sind in einer kleinen Tabelle (S. 336) zusammengestellt; die Jodlösungen wurden in zugeschmolzenen Probiergläsern von ca. 10 mm Durchmesser in flüssige Luft für ca. 5 Minuten eingesenkt; das Erwärmen wurde durch Berührung mit der Hand und durch Hineintauchen der Probiergläser in Alkohol von Zimmertemperatur ausgeführt.

Diese Versuche mit Jodlösungen sind insofern belehrend, als sie uns zeigen, daß die bei niedrigen Temperaturen zweifellos eintretende Solvatation von Jod in alkoholischen Lösungen die Intensität der Färbung dieser Lösungen in bedeutendem Maße vermindert, so daß, wenn man die flüssige Jodlösung Nr. 1 (bei Zimmertemperatur) mit der festen Gallerte vergleicht, welche aus

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß nach J. Amman (Koll.-Ztschr. 6, 236 (1910)) beim Auflösen von Jod in Alkohol eine vorübergehende Dispergation der Jodkristalle in Teilchen auftritt; später lösen sich diese dispergierten Jodteilchen auf und es entsteht eine wahre Lösung. Der Mechanismus einer derartigen Dispergation ist oben (§ 28c) erklärt worden.

Gelatinierung von Jodlösungen in 99,4% Alkohol.

Nach P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan.

Bezeichnung der Lösungen	Abkühlung	Erwärmung
J. Nr. 1	Ganz durchsichtige, feste Gallerte. Bei Betrachtung vor elektrischem Lichte rubinrot. Intensität der Farbe bedeutend schwächer als bei der flüssigen Jodlösung	Beim Erwärmen werden die ursprünglichen flüssigen Lösungen ohne Ausscheidung von J in grobdispersem Zustande erhalten
J. Nr. 2	Ganz durchsichtige, feste Gallerte. Farbe rötlich-orange. Intensität der Farbe bedeutend schwächer als bei der flüssigen Lösung	
J. Nr. 3	Hell orange, ganz durchsichtiges Glas. Intensität der Farbe schwächer als bei der flüssigen Lösung	

dieser Lösung nach dem Abkühlen entstanden ist, man sofort den Unterschied zwischen den beiden Systemen sieht.

Alkoholische Jodlösungen bieten innerhalb eines gewissen Intervalls niedriger Temperaturen gleichfalls typische und höchst interessante Fälle temperatur-reversibler Aggregation und Dispergation.

Meine Herren, ich habe mit Absicht einige Beispiele temperatur-reversibler Aggregationen und Dispergationen angeführt; denn es ist mir aus meiner pädagogischen Erfahrung bekannt, daß es für viele Menschen leichter ist, den Sinn einer Erscheinung richtig zu erfassen, wenn die Erklärung dieser Erscheinung in der Form einer Analyse einzelner Beispiele geboten wird, als wenn sie in allgemeiner Form geschieht. Ich bin überzeugt, daß Sie sich jetzt der Tatsache vollkommen bewußt sind, daß die Solvatation die Durchführung der temperatur-reversiblen Prozesse der Aggregation und der Dispergation erleichtert, d. h. daß man in diesen Fällen kleinere Geschwindigkeiten des Abkühlens und des Erwärmens anwenden kann als in den Fällen, wo die Neigung zur Solvatation geringer ist. Bei Lösungen von wenig zur Solvatation neigenden Stoffen ist man, wie Sie an den Beispielen der wässerigen $AgNO_3$-Lösung und der alkoholischen Schwefellösung gesehen haben, genötigt, sehr große Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwin-

digkeiten anzuwenden, um den hochdispersen Teilchen keine Zeit zu lassen, sich zu grobdispersen Teilchen zu vereinigen; um diese Vereinigung zu vermeiden, muß man außerdem die Konzentrationen der Lösungen ganz wesentlich verringern.

Mit anderen Worten, es werden im letztangeführten Falle in das System Faktoren eingeführt, welche die Bildung grobdisperser Aggregate verhindern, während in dem Falle, wo Solvatation stattfindet, die Sovatation selbst die Rolle eines dieser, die grobdisperse Aggregation hemmenden Faktoren spielt.

§ 53. Einige Worte über die sog. „mikrokristallinischen" Gallerten.

Im Jahre 1912 sind R. Zsigmondy und W. Bachmann[1]) bei der Untersuchung der Struktur vollständig kristallisierter (erstarrter) wässeriger Seifenlösungen zu dem Schlusse gekommen, daß es ihnen gelungen ist, eine neue Klasse zweifellos kristallinischer Gallerten zu entdecken; denn es zeigte sich, daß die von ihnen erhaltenen Systeme aus Aggregaten langer Nadeln, welche die Mutterlauge gänzlich absorbiert hatten, bestanden. Eine meiner Ansicht nach ebenso falsche Anwendung des Ausdrucks „Gallerte" für die Bezeichnung der mikrokristallinischen Systeme wurde noch vor Zsigmondy und Bachmann von P. Rohland zugelassen, welcher das „asbestartige" saure schwefelsaure Bariumsalz ($BaSO_4 \cdot 2H_2SO_4 \cdot H_2O$), das aus starker H_2SO_4 auskristallisierte und dabei die gesamte Mutterlauge absorbierte, Gallerte genannt hat. Bei der Untersuchung der Rohlandschen „Gallerte" habe ich ihre deutliche nadelartige Mikrostruktur festgestellt[2]), wonach ich vorgeschlagen habe, derartige Systeme, d. h. Systeme, die man fälschlicherweise zu den Gallerten gerechnet hat, „Pseudogallerten" zu nennen.

Solcher „Pseudogallerten" habe ich in den Jahren 1906—1907[3]) sehr viele beim Ausfällen wenig löslicher Stoffe unter Anwendung konzentrierter reagierender Lösungen, jedoch schwächerer, als es für die Herstellung wahrer großzelliger Gallerten erforderlich ist, erhalten.

---

[1]) R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll.-Ztschr. **11**, 145 (1912).

[2]) P. P. v. Weimarn, Ztschr. f. physik. Chem. **76**, 218—219 (1911).

[3]) S. meine Abhandlung „Über Gallerten", Koll.-Ztschr. **11**, 241 (Anmerkung) (1912), die anläßlich des Artikels von R. Zsigmondy und W. Bachmann geschrieben wurde.

Z. B. entstehen, wenn man N/1-Lösungen von $SrJ_2 \cdot 6H_2O$ und $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ zusammengießt, radial-nadelige kristallinische Bildungen einer unbeständigen Phase $SrSO_4 \cdot xH_2O$ (wo x wahrscheinlich gleich 2 ist), welche die gesamte Mutterlauge absorbieren.

Um Ihnen, meine Herren, den Bildungsmechanismus solcher Pseudogallerten verständlich zu machen, werde ich Ihnen die Resultate einiger meiner Versuche über das Ausfällen von $SrSO_4$ und $CaSO_4$ in wässerigen Lösungen beschreiben.

I. Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von $MnSO_4$ (N/1-Konzentr.) wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von SrJ_2 (N/1-Konzentr.) gegossen.

Beobachtung: Unmittelbar nach dem Eingießen entstehen Flocken eines quarkartigen Niederschlags in der ganzen Masse der Flüssigkeit, und die Flüssigkeit gibt eine trübe Pseudogallerte; man kann das Probierglas umkippen, wobei nichts herausfließt.

Nach 6 Minuten wurde das System energisch geschüttelt, wonach eine milchig-weiße Flüssigkeit entstand.

5 Minuten nach dem Schütteln Abklärung der Flüssigkeit auf 5 mm von der freien Oberfläche derselben.

Nach 18 Minuten vom Momente des Schüttelns an ist die Abklarung auf 8,5 cm gestiegen; die Niederschlagsschicht ist ca. 5,5 cm hoch. (Durchmesser des Probierglases 17 mm.)

1 Stunde nach dem Zusammengießens der Lösungen hat sich die Niederschlagsschicht auf 2 cm zusammengezogen.

II. Zu 10 ccm einer wässerigen Lösung von $MnSO_4$ (N/1) wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von SrJ_2 (N/1) gegossen.

Beobachtung: Es haben sich Flocken eines quarkartigen Niederschlags gebildet, und es entstand eine Pseudogallerte, welche die ganze Lösung eingesaugt hat.

Nach 20 Minuten ruhigen Stehens (ohne Schütteln) zersetzt sich die Pseudogallerte: sie hat sich von der freien Oberfläche der Flüssigkeit schon auf 1 cm abgeklärt; der Niederschlag ist weiß und feinflockig geworden.

35 Minuten nach Beginn des Versuchs: die Flüssigkeit hat sich auf 8 cm abgeklärt; Niederschlagsschicht ca. 4 cm.

Nach 22 Stunden ist die Niederschlagsschicht ca. 1,5 cm (Durchmesser des Probierglases ca. 18 mm).

III. Zu 15 ccm einer wässerigen Lösung von SrJ_2 (N/1) wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung von $MnSO_4$ (N/1) gegossen.

Beobachtung: Der Niederschlag hat die Flüssigkeit vollkommen absorbiert; es hat sich eine Pseudogallerte gebildet.

Nach 5 Minuten wurde das System energisch geschüttelt, worauf eine milchig-weiße Flüssigkeit entstand.

Nach 17 Minuten von dem Momente des Schüttelns an hat sich die Flüssigkeit auf 4 mm von der freien Oberfläche abgeklärt.

Nach 55 Minuten von dem Momente des Zusammengießens der Lösungen an ist die Abklärung auf 7 cm gestiegen; die Niederschlagsschicht ist ca. 4,2 cm hoch. (Durchmesser des Probierglases 19 mm.)

IV. Zu 10 ccm einer wässerigen $MnSO_4$-Lösung (2 N/1) wurden 10 ccm einer wässerigen CaJ_2-Lösung (2 N/1) gegossen.

Beobachtung Im Laufe von einigen Sekunden eine ganz klare, übersättigte Losung Nach 2—3maligem Drehen des Probierglases entstand eine Trubung in der ganzen Masse der Flüssigkeit, und es bildete sich eine Pseudogallerte, welche sich durch heftiges Schütteln in eine milchig-weiße Flüssigkeit umwandeln ließ. Aus dieser Flüssigkeit setzt sich der Niederschlag rasch ab.

V. Zu 10 ccm einer wässerigen $MnSO_4$-Lösung (4N/1) wurden 10 ccm einer wässerigen CaJ_2-Lösung (4N/1) gegossen.

Beobachtung: Es hat sich sofort eine dichte, undurchsichtige Pseudogallerte gebildet.

Nach 1 Stunde. Dasselbe, nur einige Tropfen der Flüssigkeit haben sich an der Oberfläche der Pseudogallerte ausgeschieden.

Nach 24 Stunden. Dasselbe; einige Tropfen der Flüssigkeit an der Oberfläche der Pseudogallerte; bei senkrechter Lage des Probierglases mit der Öffnung nach unten fließt die Gallerte nicht heraus. Durch sehr heftiges Schütteln kann man die Gallerte in eine zähe, kaum fließende Salbe umwandeln.

Ich könnte eine ganze Menge Beispiele der Bildung solcher Pseudogallerten anführen. Es ist interessant zu bemerken, daß die spontane Bildung von Pseudogallerten bei kleineren Konzentrationen als die der echten großzelligen Gallerten stattfindet.

Für die spontane Bildung sowohl von Pseudogallerten wie auch von echten Gallerten, jedoch keinen großzelligen, sondern von Gallerten, welche verhältnismäßig homogen in der ganzen Masse der Lösungen auftreten, ist eine vorübergehende Entstehung von sehr unbeständigen, stark übersättigten Lösungen (oder von unbeständigen Solen) unbedingt erforderlich, welches mit der Eigenschaft der Stoffe, sich in der Form von verschiedenen Modifikationen (Hydraten, sauren Salzen usw. usw.) auszuscheiden, im Zusammenhang steht.

Zuweilen gibt die Lösung zuerst eine durchsichtige oder überhaupt hochdisperse Gallerte[1]) in der ganzen Masse der Lösung;

---

[1]) Diese Erscheinung habe ich noch im Jahre 1906 an Wolframaten, Molybdaten und Silikaten (in Wasser wenig löslichen) beobachtet (siehe P. P. v. Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 920 (1906)), zusammen mit A. L. Stein auch an Magnesiumphosphaten (Journ. Russ. Chem. Ges. **43**, 512 (1911)) und anderen wenig löslichen Salzen.

diese Gallerte geht dann in eine grobdisperse Pseudogallerte über, welche ihrerseits in andere Niederschlagsformen zerfällt.

Die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung zeigt uns, daß die $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Pseudogallerte bei 2 N/1-Konzentration aus Nadelbündeln besteht, welche bei 94facher Vergrößerung (Objekt. 16 mm, komp. Okul. 6) eine Länge bis zu 1 cm erreichen, bei einer Breite von einem Bruchteile des Millimeters; bei dem Zerschlagen der Gallerte in eine weiße Flüssigkeit wird die Bindung zwischen den Nadelbündeln zerstört, und die Nadeln werden in Stücke gebrochen; die $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Pseudogallerte bei 4 N/1-Konzentration besteht aus kleineren und feineren Nädelchen, die bündelweise auftreten; beim Betrachten der Pseudogallerte mit einem $^1/_{12}''$ Objekt. und Okul. 6 kann man deutlich sehen, daß die $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Pseudogallerte aus verwirrten Bündeln sehr feiner, aber langer (bei der angegebenen Vergrößerung sind sie bis 2 cm lang) Nadeln besteht.

Der Zerfallsprozeß der $SrSO_4 \cdot x \cdot H_2O$-Pseudogallerte ist besonders interessant. In diesem Falle besteht die Pseudogallerte aus Nadelbündeln von $SrSO_4 \cdot xH_2O$, welche den Nadelbündeln der $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Pseudogallerte sehr ähnlich sind. Nadelförmige $SrSO_4 \cdot xH_2O$ [1])-Kristalle sind bei Zimmertemperatur nicht beständig, und infolgedessen verschwinden sie nach einiger Zeit (nach 12—24 Std. sind sie vollkommen verschwunden) und werden durch Mikrosphärolithe (über diese wird in meinem dritten Vortrage die Rede sein) und rhombische $SrSO_4$-Mikrokriställchen ersetzt; bevor die $SrSO_4$-Nadeln vollkommen verschwinden, zerfallen sie teilweise in ganz feine Teilchen. Darum besteht der Niederschlag einer zerfallenen Pseudogallerte aus den eben erwähnten Teilchen, aus Mikrosphärolithen und Mikrokriställchen von $SrSO_4$.

Der eben beschriebene Zerfallsprozeß einer $SrSO_4 \cdot xH_2O$-Pseudogallerte wird anschaulich durch zwei Ultramikrophotographien (Vergr. 94fach) illustriert. Aus Abb. 92 sieht man deutlich die Bündel feiner Nadeln[2]) von $SrSO_4 \cdot xH_2O$, und auf Abb. 93

---

[1]) Eine ähnliche, wenig beständige Verbindung von $BaSO_4$, d. h. $BaSO_4 \cdot xH_2O$, entsteht wahrscheinlich bei niedrigen Temperaturen und bei Anwendung konzentrierter wässeriger und alkoholisch-wässeriger Lösungen.

[2]) Ultramikrophotographie Abb. 92 ist nicht auf einer lichthoffreien Platte aufgenommen worden, und darum kommt die fein-nadelige Struktur nicht ganz deutlich zum Vorschein; bei unmittelbarer Beobachtung war diese Struktur ganz deutlich sichtbar.

sind die Teilchen meistenteils schon Mikrosphärolithe und rhombische Mikrokriställchen von $SrSO_4$; diese letzte Ultramikrophotographie wurde nach ungefähr 12 Stunden von dem Momente der Entstehung der $SrSO_4 \cdot xH_2O$-Pseudogallerte an aufgenommen, Dieses Beispiel ist von besonderem Interesse, weil es einen speziellen Wert für die Erkenntnis der Natur des Abbindungsprozesses hydraulicher Bindemittel hat.

Sobald das Verschwinden und der teilweise Zerfall der Nadeln von $SrSO_4 \cdot xH_2O$ beginnt, wird die Mutterlauge ausgeschieden,

Abb. 92.

und nach vollendetem Verschwinden und nach dem Erscheinen von Mikrosphärolithen und Mikrokristallen von $SrSO_4$ ist der Niederschlag am Boden des Probierglases ganz klein im Umfange geworden.

Die alkoholisch-wässerigen Gemische selbst und auch die Lösungen von Salzen in diesen Gemischen geben ebenfalls bei geeigneten Abkühlungs- resp. Erwärmungsgeschwindigkeiten aus Nadelbündeln bestehende feste „Pseudogallerten“ sowie feste „Pseudogallerten“ mit dispersen Teilchen von den verschiedensten Formen: vollflächigen Kristallen, Wachstumsfiguren usw.

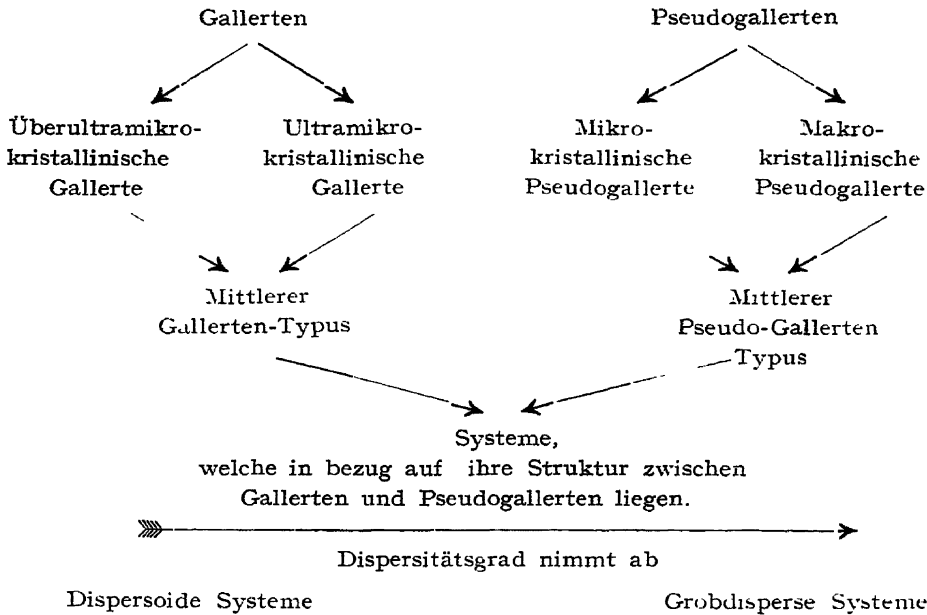
Wenn man zwischen typischen hochdispersen Gallerten und grobdispersen (mikrokristallinischen) „Pseudogallerten"[1]) keinen Unterschied macht, so müßte man auch die Systeme (Lösungen), welche makroskopische (mit unbewaffnetem Auge sichtbare) Kristalle ausgeschieden haben, wobei die Kristalle die Mutterlauge gänzlich absorbiert haben, zu den Gallerten zählen. Solche aus mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Kristallen bestehende „Gal-

Abb. 93.

lerten" werden z. B. bei dem Erstarren außerordentlich zäher wässeriger Lösungen einiger Rhodanide erhalten; auch geben bei entsprechender Abkühlung die oben erwähnten alkoholisch-wässerigen Salzlösungen feste Systeme z. B. mit kristallinischen nadeligen Sphärolithen, welche man auch mit unbewaffnetem Auge sehr gut unterscheiden kann.

Alle derartigen Systeme lassen sich auf folgende Weise klassifizieren:

---

[1]) Es ist ebenso falsch, diese grobdispersen Systeme-„Gallerten" als die grobdispersen Suspensionen kolloide Lösungen zu nennen; doch finden natürlich auch die „Pseudogallerten" ebenso wie die Suspensionen ihre Stellung in der Systematik der dispersen Systeme (s. das von mir angegebene Schema).

Unsere Terminologie ist ja natürlich sehr relativ; wenn ich z. B. von Gallerten spreche, kann ich in keinem Fall die mikrokristallinischen „Pseudogallerten", welche nicht zu den dispersoiden Systemen zählen, miteinbegreifen[1]).

§ 54. Wässerige Lösungen von Gelatine, Agar usw. als extreme Fälle wahrer Lösungen fester Stoffe, die eine starke Neigung zur Hydratation und Hydrolyse zeigen.

Schwache, bei erhöhter Temperatur hergestellte Lösungen von Gelatine und Agar gelatinieren bei ihrer Abkühlung bis auf Zimmertemperatur nicht, scheiden selbst nach ziemlich langer Zeit keinen mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Niederschlag aus. Es ist allerdings nicht schwer nachzuweisen, daß in Wirklichkeit diese Lösungen nicht homogen sind, und daß Gelatine und Agar in den Grenzen der Zimmertemperaturen sich sehr wenig in Wasser lösen.

---

[1]) In dem Fall, wenn die Lösungen in ihrer ganzen Masse zu durchsichtigen hochdispersen Gallerten erstarren, gehen diese Gallerten (wie oben bereits gesagt wurde z. B. bei Erhaltung wenig löslicher Silikate, Wolframate und anderer Salze) im Laufe der Zeit in gröberdisperse über, und zwar geschieht dies in den auf obigem Schema angegebenen Richtungen (siehe Richtung der Zeiger auf dem Schema).

Erstens zeigt die ultramikroskopische Untersuchung der Lösungen von Gelatine und Agar[1]), daß dieselben nach genügend langem Stehen bei Zimmertemperatur außer feinen dispersen Teilchen auch noch ziemlich grobe Anhäufungen von Teilchen enthalten.

Zweitens, wenn man die zu untersuchenden schwachen Gelatinelösungen gefrieren und alsdann vorsichtig bei Zimmertemperatur wieder auftauen läßt, so merkt man in der Flüssigkeit auch mit unbewaffnetem Auge Stückchen lockerer, fast wasserklarer Gallerte; diese Gallertstückchen kann man wohl mit dem Wasser so stark zerrühren, daß man sie schon kaum mit unbewaffnetem Auge unterscheiden kann, doch kann man sie nicht vollständig auflösen. Mit diesen Stückchen lockerer Gelatine-Gallerte habe ich eine Reihe ultramikroskopischer Untersuchungen über die Prozesse des Lösens und des Gelatinierens der Gelatine ausgeführt, indem ich dieselben zwischen Objektträger und Deckglas brachte und das ganze System durch Berühren mit einem angewärmten Platindrahte vorsichtig erwärmte[2]). Beim Erwärmen zerfällt das Stückchen Gelatine in zahllose feinste Teilchen, welche bei weiterem Erwärmen unsichtbar werden. Bei Abkühlung verläuft der Prozeß in der entgegengesetzten Richtung, und das System wird zu einer lockeren Gallerte.

Schließlich gibt es noch eine dritte Methode, um zu beweisen, daß die nicht bei Zimmertemperatur gelatinierenden Gelatine- und Agarlösungen suspensoide Lösungen sind, und daß sie bei längerem Stehen zu Suspensionen feiner gallertartiger Aggregate von Gelatine- und Agarteilchen werden. Wenn wir z. B. die Darstellungsreaktion des $BaSO_4$ ($Ba(CNS)_2 + MnSO_4$) bei den Konzentrationen der reagierenden Lösungen von $^1/_{1000}$ normal, jedoch nicht in reinem Wasser, sondern in einer 0,1 %igen wässerigen Agar-Lösung ausführen, so fängt der Agar an, sich sehr langsam niederzuschlagen.

Feinste (ultramikro- und mikroskopische) Kriställchen von $BaSO_4$ verursachen, indem sie in die Agarflocken eindringen oder sich mit den Agarteilchen verbinden, ein höheres mittleres spezi-

---

[1]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 151 (1905). P. P. v. Weimarn: Koll.-Ztschr. Supplement-Heft II, März 1908. LIII—LIV.

[2]) Über diese von mir ausgeführten Versuche hat Wo. Ostwald in seinem „Grundriß der Kolloidchemie" mitgeteilt (1. Auflage (1909), S. 377 (Fußnote 1)). Verlag von Th. Steinkopff.

fisches Gewicht solcher Aggregatteilchen oder Flocken; die ultramikroskopische Untersuchung sowohl der Bildungsweise wie auch der Ultramikrostruktur dieses Niederschlags zeigt, daß er sich von den entsprechenden Niederschlägen, z. B. von $Al(OH)_3$ in Wasser im wesentlichen nicht unterscheidet; die Struktur des Niederschlags ist eine äußerst feinkörnige, wobei ihre Körnigkeit nicht homogen ist. Bemerkenswert ist die außerordentliche Lockerheit und Voluminösität derartiger Niederschläge: öfters nehmen sie fast das ganze Volumen (ca. 200 ccm) der Flüssigkeit ein.

Ein solcher Niederschlag[1]) ist im Laufe von 5 Jahren nur auf ca. 1 cm von der freien Oberfläche der Flüssigkeit niedergesunken; nach 8 Jahren wurden kaum 2 cm erreicht.

Wenn relativ viel $BaSO_4$ niedergeschlagen wird, so wird praktisch das gesamte Agar vom Niederschlag mitgerissen.

Wenn man zur Prüfung 100 ccm des Filtrats von diesem Niederschlage auf 2—3 ccm konzentriert und in absoluten Alkohol gießt, so wird erst nach längerer Zeit eine Trübung wegen der Ausscheidung von Agar auftreten, was deutlich auf das minimale Quantum des in Wasser nach dem Niederschlagen des Agars durch $BaSO_4$-Teilchen nachgebliebenen Agars hinweist.

Alle diese Versuche sprechen mit vollkommener Eindeutigkeit dafür, daß die Löslichkeit der Gelatine und des Agars in den Grenzen der Zimmertemperaturen sehr gering ist, und daß schwache[2]), nicht gelatinierende Lösungen von Gelatine und Agar suspensoide Lösungen oder Suspensionen eines stark hydratierten festen Stoffes sind.

Mit anderen Worten, die obigen Agar- und Gelatinelösungen sind unter den angegebenen Bedingungen disperse Systeme, welche zu den stark hydratierten Suspensoiden zu zählen sind.

Meine Herren! Wenn Sie sich eines Abschnittes des vorliegenden Vortrags erinnern wollen, wo nachgewiesen wurde, daß

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **42**, 465 (1910). Während der ersten 10 Monate verblieben die Flocken in gleichmäßiger Verteilung in der ganzen Masse der Flüssigkeit suspendiert, und weder an der freien Oberfläche noch am Boden konnte man etwaige Anhäufungen des Niederschlags bemerken. Genaueres über die Entstehungsbedingungen dieses Niederschlags s. „Grundzüge der Dispersoidchemie" 94—95.

[2]) Welche aber natürlich in bezug auf ihre Konzentrationen jene Konzentrationen um das Mehrfache übertreffen, die den Löslichkeiten von Gelatine und Agar entsprechen.

praktisch vollkommen dehydratierter Agar und Gelatine erst nach längerem vorhergehendem Aufquellen[1]) bei Zimmertemperatur durch Erwärmung in Lösung gebracht werden können, und daß diese Stoffe in aufgequollenem Zustande in kaltem Wasser praktisch unlöslich sind, werden Sie mit mir einverstanden sein, daß meine Definition der obigen Gelatine- und Agar-Lösungen bei Zimmertemperaturen als hydratierter Suspensoide durchaus richtig ist.

Durch welche Prozesse wird nun das Auflösen aufgequollener Gelatine in angewärmtem und des aufgequollenen Agars in fast siedendem Wasser bewirkt?

Für die Lösung dieser Frage werde ich zwei kleine Tabellen über die Veränderungen, welche in dem Zähigkeitsgrade von Gelatine- und Agar-Lösungen bei 100° C mit der Zeit geschehen, anführen. Ich entnehme diese Daten der Arbeit S. J. Levites[2]).

Veränderung der inneren Reibung einer 2% Glutinlösung bei ca. 100° C mit der Zeit.

Innere Reibung nach dem Erwärmen während	0 Stunden	2,29
,, ,, ,, ,, ,, ,,	2 ,,	1,68
,, ,, ,, ,, ,, ,,	4 ,,	1,58
,, ,, ,, ,, ,, ,,	6 ,,	1,47
,, ,, ,, ,, ,, ,,	10 ,,	1,40
,, ,, ,, ,, ,, ,,	11 ,,	1,39

Nach 36 Stunden erwirbt Glutin die Fähigkeit, sich in kaltem Wasser zu lösen; Glutin wandelt sich schon (bei den üblichen Bedingungen) in nicht gelatinierendes β-Glutin um.

Veränderung der inneren Reibung einer 0,25% Agar-Agar-Lösung bei 100° C mit der Zeit.

0 Std.	. . . 1,76	22 Std.	. . . 1,35
2 ,,	. . . 1,64	24 ,,	. . . 1,30
7 ,,	. . . 1,55	28 ,,	. . . 1,28
9 ,,	. . . 1,51	28 ,,	entsteht eine Trübung.

Aus diesen Tabellen tritt klar hervor, daß Gelatine ebenso wie Agar bei 100° C mit dem Wasser reagieren; diese Stoffe werden

[1]) Das Aufquellen von Gelatine, Agar u. dgl. ist ein Hydratationsprozeß praktisch unlöslicher fester Stoffe bei niedrigen Temperaturen (von Zimmertemperatur hinab).

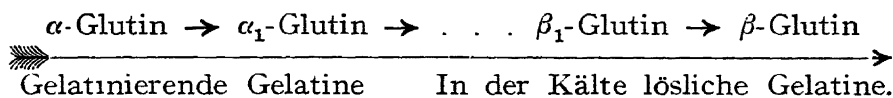
[2]) Siehe J. Levites, Koll.-Ztschr. 2, 240 (1908).

hydrolysiert, wobei die Hydrolysenprodukte für Gelatine in Wasser gut löslich sind; für Agar ist ein Teil dieser Produkte gut löslich, der andere Teil wenig (es entsteht eine Trübung).

Der Hydrolysenprozeß läßt sich auf folgende Weise schematisch darstellen[1]):

$$\alpha\text{-Glutin} \rightarrow \alpha_1\text{-Glutin} \rightarrow \ . \ . \ . \ \beta_1\text{-Glutin} \rightarrow \beta\text{-Glutin}$$

$$\longrightarrow$$

Gelatinierende Gelatine In der Kälte lösliche Gelatine.

So stellen also heiße (gelatinierende) Gelatine- und Agarlösungen Gemische hochdisperser Teilchen von verschiedenen Hydratationsgraden vor; sie haben auch verschiedene Produkte einer bei längerem Anwärmen teilweise irreversiblen Hydrolyse.

Sie wissen sehr gut, meine Herren, daß die Reaktionen der organischen Chemie gewöhnlich bedeutend langsamer verlaufen als die der anorganischen; und sobald Ihnen das bekannt ist, wird Ihnen ebenfalls klar sein, weshalb wir für die Gelatinierung z. B. der wässerigen Lösung von Ferrichlorid ein rasches Abkühlen anwenden müssen, und weshalb bei Gelatine- und Agarlösungen die Gelatinierung auch bei relativ langsamem Abkühlen stattfindet. Bei niedriger Temperatur verlaufen die Umwandlungsprozesse selbst bei anorganischen Substanzen sehr langsam.

Wenn Sie sich jetzt erinnern wollen, daß die Löslichkeit der Gelatine und des Agars bei Zimmertemperatur außerordentlich klein ist, so wird Ihnen klar sein, daß die Gelatinierung sogenannter reversibler Kolloide mit der Kristallisation einer wässerigen Lösung eines zur Hydratation neigenden festen „Kristalloids" (z. B. Fe_2Cl_6, NaCl usw.) bei raschem Abkühlen seiner Lösungen bis auf niedrige Temperaturen vollkommen identisch ist, ein Satz, den ich vor ungefähr 16 Jahren[2]) aufgestellt habe, und der leider bis heute von meinen Zeitgenossen noch nicht in genügendem Maße beachtet worden ist.

Meine Herren! Ich muß ausdrücklich hervorheben, daß es sich hier nicht bloß um „Analogie" der Phänomene[3]) handelt, sondern um ihre „unbedingte Identität". Ich muß aufs neue be-

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, 105 (1911). Verlag von Theodor Steinkopff.

[2]) P. P. v. Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, **39** (1906/7). Koll.-Ztschr. **2**, 82 (1907).

[3]) Z. B. S. J. Levites hat auf diese Analogie hingewiesen, siehe z. B. seinen Artikel: Koll.-Ztschr. **2**, 183, 215 (1907—1908).

tonen, daß dieselben physikalisch-chemischen Bedingungen, welche beim Gelatinieren von Agar, Gelatine u. dgl. Stoffe in den gewöhnlichen Temperaturgrenzen (0° bis +100° C) vorhanden sind, für das Gelatinieren wahrer Lösungen bei gewöhnlichen Temperaturen und Bedingungen gut löslicher, solvatierbarer Kristalloide in den Grenzen niedriger Temperaturen existieren.

Gelatine oder Agar haben bei gewöhnlichen Temperaturen ein hohes molekulares Gewicht, und die Reaktionen verlaufen in ihren Lösungen schon bei diesen Temperaturen langsam; für die oben angegebenen Lösungen der Kristalloide findet genau dasselbe bei niedrigen Temperaturen statt.

Stark hydratierte Salzmoleküle mit 30 Hydratwasser und mehr (z. B. 50 H_2O) haben Molekulargewichte von ungefähr 1000, zuweilen noch bedeutend höhere; denn 30 H_2O haben schon ein molekulares Gewicht von 540,48. Wenn Sie sich auch nur eine kleine Assoziation solcher Moleküle denken, so wird Ihnen klar sein, daß die Molekulargewichte derartiger Assoziationen durch einige Zehntausender ausgedrückt werden müssen.

Was die Langsamkeit des Verlaufs der Umwandlungsreaktionen eines Hydrats in andere Hydrate bei niedrigen Temperaturen anbelangt, so ist dieselbe außer jedem Zweifel.

So unterliegt denn, meine Herren, die Identität der Prozesse des Gelatinierens und der Kristallisation stark solvatierter Kristalloide nicht dem geringsten Zweifel.

Jetzt muß ich noch von demselben Standpunkte aus die sogenannte „Hitzekoagulation des Eiweißes" und „Denaturierung des Eiweißes" z. B. unter dem Einfluß von Alkohol kurz betrachten.

Sie werden aus meinem zweiten Vortrage erfahren, daß ein zur Solvatation geneigter Stoff in zwei Fällen praktisch unlöslich wird:

I. In dem Gebiete relativ niedriger Temperaturen, wenn die Solvatationsaffinität vollkommen gesättigt ist, und

II. in dem Gebiete relativ hoher Temperaturen, wenn das Dispersionsmedium schon nicht mehr imstande ist, sich auf irgendeine Weise, sogar auf die lockerste an die Moleküle dieses Stoffes anzukuppeln.

Im letzteren Falle erleiden die ausgeschiedenen Kristalle eines desolvatierten Stoffs (z. B. des $CrCl_3$) zuweilen so starke innere

Strukturveränderungen, daß sie sich sehr langsam aufs neue solvatieren lassen und längere Zeit praktisch unlöslich bleiben.

Natürlich können bei vollkommener Desolvatation noch tiefere chemische Veränderungen eintreten, z. B. die teilweise Zersetzung durch Solventolyse.

Bei der Hitzekoagulation und bei längerer Einwirkung Eiweiß dehydratierender Stoffe z. B. Alkohol haben wir meiner Ansicht nach mit einer Desolvatationserscheinung, also mit dem Falle II, zu tun.

Die Zerkleinerungsversuche mit $CrCl_3$, über welche ich oben gesprochen habe (l. c.), haben gezeigt, daß auch gewöhnliches Zerkleinern das $CrCl_3$ hydratationsfähiger macht und seine Löslichkeit um das Mehrfache (z. B. um das 1000fache und noch mehr) erhöht.

Im Einklang mit meiner dispersoidologischen Theorie haben gewisse Stoffe, wie z. B. das $CrCl_2$ die Eigenschaft, schon in sehr geringer Menge das $CrCl_3$ zu veranlassen, sich zu hydratieren und in Lösung zu treten; diese Stoffe verursachen ein Auflockern der Bindungen zwischen den Molekülen (Atomen) der oberflächigen Schicht der Kristalle (z. B. von $CrCl_3$), wodurch diese Moleküle hydratations- und lösungsfähig gemacht werden; solche Stoffe kann man Bindungsauflockerer nennen; aus dem Obengesagten folgt, daß die Bindungsauflockerer zugleich auch Solvatatoren oder Solvatoren sind.

Ich bin fest überzeugt, meine Herren, daß solche Bindungsauflockerer und Solvatoren auch für das denaturierte Eiweiß aufgefunden werden können, und sie müssen aufgefunden werden!

§ 55. Auflösung von Gelatine und Agar in Wasser als spezieller Fall der Autodispergation. Zellulosedispergation in wässerigen Lösungen neutraler Salze.

Sie wissen bereits aus den vorhergehenden Abschnitten des vorliegenden Vortrags, daß ein „dritter" Stoff, z. B. das BaJ_2 für $BaSO_4$ und $AlCl_3$ für $Al(OH)_3$, die Rolle eines „Dispergators" spielen kann; auf Kosten dieses Dispergators parasitiert der praktisch unlösliche Stoff (dispersoider Parasitismus) und wird in einem gegebenen Dispersionsmedium „dispersoid"-löslich. Sie werden aus meinem zweiten Vortrage ersehen, daß das wahre Lösen von Stoffen durch die dispergierende Wirkung der Mole-

küle des Dispersionsmittels selbst ohne Vermittlung eines „dritten“ Stoffs bedingt ist. Diesen höchst allgemeinen Fall der Dispergation bezeichne ich mit dem Ausdruck „Autodispergation“.

Es ist nicht schwer zu verstehen, daß das Lösen von Gelatine, Agar und ähnlichen Stoffen auch als Einzelfall der Autodispergation betrachtet werden kann, wobei die Rolle des „Dispergators“ den Wassermolekülen zukommt.

Als Beispiel einer Dispergation durch Vermittlung eines „dritten“ Stoffs kann die Auflösung von Zellulose in konzentrierten wässerigen Lösungen neutraler Salze dienen[1]).

Auf Grund einer experimentellen Untersuchung dieses Dispergationsbeispiels bin ich zum Schlusse gekommen, daß ein beliebiges, gut lösliches Salz bei genügend starker Konzentration seiner Lösungen den Zellstoff dispergiert, wobei, was besonders bemerkenswert ist, sich die Dispergation um so leichter vollzieht, je löslicher das Salz, und je mehr es zum Hydratieren neigt.

Wenn man Zellulose in der Form von Filterpapier oder Watte nimmt und in gesättigte Salzlösungen (bei Zimmertemperatur) bringt, so quillt sie in den Lösungen auf und zwar in verschiedenen Graden; man erhält z. B. die folgende Reihe[2]):

$$LiCl > \ldots CaBr_2 > CaCl_2 > SrJ_2 > \ldots > KJ > BaCl_2 > \ldots\ldots > NaCl.$$

$$\longrightarrow$$

Aufquellungsgrad nimmt ab

Vollständiges Aufquellen — Kaum merkliche Spuren von Aufquellen.

Diese Reihe bietet eine vorzügliche Illustration für das oben über die Löslichkeit und den Hydratationsgrad Gesagte, sowie über den Zusammenhang dieser Faktoren mit dem Dispergationsprozesse der Zellulose.

Aus den Grundsätzen meiner dispersoidologischen Theorie folgt (s. meinen zweiten Vortrag), daß in den sich in wahren Lösungen befindenden hydratierten dispersen Teilchen das Hydratwasser insgesamt oder jedenfalls zum größten Teil lockerer gebunden ist

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Koll.-Ztschr. **11**, 41 (1912). Vgl. auch P. P. v. Weimarn, Dispersoidological Investigations on Cellulose. Reports of the Imperial Industrial Laboratory of Osaka, Japan, **4**, Heft 7, 1—28 (1923).

[2]) P. P. v. Weimarn, Nachr. d. Berginst. zu Petersb. **4**, 152 (1913). Die angeführte Reihe ist verkürzt; denn es wurden noch 10 Salze untersucht.

als in grobdispersen Kristallohydraten. Dies locker gebundene Wasser kann man als gewöhnliches, nur infolge der Anziehung durch den wasserlosen Kern des gelösten Teilchens mehr oder weniger stark gepreßtes Wasser betrachten. Da der hydrolytische Prozeß durch Zunahme der aktiven Masse und durch Temperaturerhöhung beeinflußt wird, so drängt sich von selbst die Folgerung auf, daß das durch äußeren Druck stark gepreßte Wasser ein Aufquellen und eine Dispergation der Zellulose hervorrufen muß. Und wirklich hat Tauß[1]) nachgewiesen, daß die Zellulose unter Wasser bei 20 Atm. Druck und bei 213° C aufquillt und in einen gallertartigen Zustand übergeht.

Indem sich also neutrale Salze an die Zelluloseteilchen ankuppeln (dispersoider Parasitismus), hydratieren und dispergieren sie dieselben, wobei der Hydratationsprozeß in einen hydrolytischen Prozeß übergeht, und die Endprodukte der Hydrolyse[2]) im Dispersionsmedium schon bei Zimmertemperatur wahr-löslich werden; deswegen gelatinieren überhitzte (längere Zeit erwärmte) Zelluloselösungen bei Anwesenheit von Salzen in der Lösung bei Zimmertemperatur nicht mehr.

Nicht überhitzte Zelluloselösungen in neutralen Salzlösungen geben prächtige, elastische, den Gallerten von Agar und Gelatine ähnliche Gebilde, wenn man heiße (siedende) Zelluloselösungen sich bis zur Zimmertemperatur abkühlen läßt.

§ 56. Ultramikroskopie des Gelatinierungsprozesses. Ursachen der Elastizität der Gallerten. Über sekundäre und Pseudo-Strukturen.

Meine Herren! Aus den vorhergehenden Abschnitten des vorliegenden Vortrags wissen Sie bereits vieles über die Struktur hochdisperser Niederschläge; so kann ich mir erlauben, bei der Beschreibung der Ultramikroskopie des Gelatinierungsprozesses mich kurz zu fassen.

---

[1]) C. Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, 23 (1911).

[2]) Ebenso wäre zu beachten, daß diese Produkte hydrolytischer Spaltung (z. B. die Zellulose-Dextrine) zugleich als Dispergatoren für Zellulose wirken können, d. h. sie befördern bis zu einem gewissen Grade den Dispergationsprozeß von Zellulose z. B. im Sinne einer Erhöhung der Stabilität der erhaltenen dispersoiden Lösungen.

Seinerzeit[1]) habe ich den Bildungsprozeß gallertartiger Niederschläge vieler Stoffe (z. B. $BaSO_4$, $Al(OH)_3$, Gelatine usw. usw.) ultramikroskopisch untersucht, wobei alle diese Untersuchungen mich zu ein und demselben Schlusse führten[2]): Der Gelatinierungsprozeß und der Bildungsprozeß eines deutlichen mikrokristallinischen Niederschlags sind ihrem Wesen nach identisch und unterscheiden sich nur in ihren Maßstäben. Ähnlich wie sich die Kriställchen im Niederschlage zu Anhäufungen ansammeln, so gruppieren sich auch die ultramikroskopischen (natürlich auch viele von den überultramikroskopischen) Teilchen zu analogen Anhäufungen, welche Flocken genannt werden; ähnlich wie bei genügend großen Mengen eines makro- oder mikrokristallinischen Niederschlags derselbe das nachgebliebene Dispersionsmedium so stark absorbiert, daß beim Umdrehen des Probierglases nichts aus demselben herausfließt, so bildet sich auch bei einer gewissen Anzahl von Flocken hochdisperser Teilchen ein Netzgewebe, welches das Dispsersionsmedium völlig absorbiert, d. h. es entsteht eine Gallerte.

Ein äußerst anschauliches Beispiel für die Demonstration des Gelatinierungsmechanismus wird, wie ich mich (im Jahre 1914[3])) überzeugt habe, durch Salze der Fettsäuren (disperse Phase) in aromatischen Kohlenwasserstoffen als Dispersionsmedien geboten. Ich werde mich mit einem einzigen Beispiele begnügen, und zwar mit dem Aufquellen, spontanen dispersoiden Lösen und Gelatinieren von oleinsaurem Natrium in Toluol, Xylol und Benzol.

Wenn man in ein Probierglas mit trockenem Toluol (Siedepunkt 111°) so viel trockenes oleinsaures Natrium (Natrium oleinicum puriss. pulv. von E. Merck in Darmstadt) bringt, um eine Lösung von 0,2—0,01 % zu erhalten, und diese Lösung zum Sieden erhitzt, so kann man beobachten, wie Stückchen von oleinsaurem Natrium, welche ursprünglich milchig-weiß und ziemlich groß waren, während des Kochens immer klarer werden und sich in immer kleinere Teilchen dispergieren. Wenn etwas mehr olein-

---

[1]) Über die Literatur der Frage siehe den geschichtlichen Teil des vorliegenden Vortrags.

[2]) Der weitere Teil dieses Paragraphen ist eine Übersetzung einer meiner Abhandlungen über Gallerten aus dem Russischen. Journ. Russ. Chem. Ges. **47**, 2167 (1915).

[3]) P. P. v. Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **46**, 610, 624, 625 (1914); **47**, 2163 (1915).

saures Natrium eingetragen wird z. B. 2 %, so merkt man eine ganz auffallende Erhöhung der Zähigkeit des Toluols beim Kochen des Gemisches, welches schließlich die Konsistenz von Glyzerin annimmt.

Dank der glücklichen Kombination optischer Eigenschaften der Bestandteile der zu untersuchenden Gemische läßt sich der Dispergationsprozeß auch mit unbewaffnetem Auge beobachten, und es wird sofort klar, daß wir in diesem Falle kein „wahres" molekular-disperses Lösen vor den Augen haben.

Konzentrierte (über 1 %) und sehr verdünnte (unter 0,05 %) Systeme sind für die Beobachtung mit unbewaffnetem Auge nicht so bequem wie die Systeme mittlerer Konzentration (1 % und 0,5 %); denn im ersten Falle befinden sich die Teilchen zu dicht aneinander, und im zweiten Falle ist die Zahl der mit bloßem Auge sichtbaren Teilchen zu gering.

Dagegen sind bei mittleren Konzentrationen die größten der suspendierten Teilchen auch bei Siedetemperatur — eine gewisse Übung zu derartigen Beobachtungen vorausgesetzt — deutlich bemerkbar (die Beobachtung wird am besten in reflektiertem Licht auf schwarzem Samthintergrund ausgeführt).

Ebenso wie den Dispergationsprozeß kann man auch den entgegengesetzten Prozeß — den Aggregationsprozeß —, das reversible Gelatinieren mit vollkommener Deutlichkeit beobachten.

In vollkommener Übereinstimmung mit der von mir auf Grund meiner Beobachtungen über andere Systeme schon längst aufgestellten Regel lassen sich die in dem gegebenen Falle erhaltenen Gallerten und gallertartigen Niederschläge bei mittleren Konzentrationen am leichtesten optisch differenzieren, was aus der Tabelle I deutlich hervortritt.

Ein Zusatz von Wasser zu Toluol macht die Gallerten und die gallertartigen Niederschläge trübe, wobei die Gelatinierungsfähigkeit, wie es die Tabelle II zeigt, vermindert wird.

Ein Zusatz von Oleinsäure (puriss. E. Merck) verringert die Zähigkeit gallertartiger Systeme d. h. ihre Gelatinierungsfähigkeit, wobei die Gallerten trübe werden.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß saure oleinsaure Salze sich in Toluol „wahrer" als neutrale oleinsaure lösen, wodurch eine geringere Gelatinierungsfähigkeit der Systeme verursacht wird.

Von ganz hervorragendem Interesse ist die Tatsache der Ver-

minderung der Gelatinierungsfähigkeit durch Zusatz von Wasser (s. Tabelle II); denn das Wasser ruft einen Übergang von suspensoiden zu emulsoiden Systemen hervor.

Tabelle I.

$C_7H_8 + NaC_{18}H_{33}O_2$.

Bemerkung: Das Präparat von $NaC_{18}H_{33}O_2$ wurde sorgfältig 30 Tage lang im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

Nr.	In 25 ccm Toluol Gramm $NaC_{18}H_{33}O_2$	Konzentration des $NaC_{18}H_{33}O_2$ rund in Volum %	Kurze Beschreibung der Prozesse spontaner Dispergation und Aggregation (der reversiblen Gelatinierung) in dispersen Systemen $C_7H_8 + NaC_{18}H_{33}O_2$ (mit unbewaffnetem Auge beobachtet).
1.	1,5093	6,0 %	Je länger die Systeme (Nr. 1—5) gekocht wurden, desto durchsichtiger wurden sie und erhielten die Zähigkeit des Glyzerins; schon nach 5 Minuten Kochen wird eine Wasserklarheit der zu untersuchenden Systeme erreicht, doch bei aufmerksamem Betrachten über schwarzem Samt in reflektiertem Lichte kann man die größten der suspendierten Teilchen noch beobachten; diese Teilchen erscheinen bei der beschriebenen Methode bläulichweiß (bläulichtrübe).
2.	1,0404	4,2 %	Nach dem Einstellen des Anwärmens und bei weiterem ruhigen Stehen der Probiergläser mit den Systemen Nr. 1—5 inkl. in einem Raume mit Zimmertemperatur kann man in dem Maße, wie sich die Systeme abkühlen, den Gelatinierungsprozeß beobachten. Beim Gelatinieren bildet sich in dem Probierglase eine Gallertstange. welche nicht den Wänden des Probierglases anliegt, sondern etwas von denselben absteht; das will heißen, daß beim Ansammeln der Teilchen zur Gallerte (bei der Bildung der Stange) und bei weiterem Existieren der Stange kontraktive Erscheinungen stattfinden, d. h. die Gallertstange zieht sich zusammen, und das Dispersionsmedium wird teilweise aus derselben verdrängt.

In 25 ccm Toluol Gramm $NaC_{18}H_{33}O_2$	Konzentration des $NaC_{18}H_{33}O_2$ rund in Volum %	Kurze Beschreibung der Prozesse spontaner Dispergation und Aggregation (der reversiblen Gelatinierung) in dispersen Systemen $C_7H_8 + NaC_{18}H_{33}O_2$ (mit unbewaffnetem Auge beobachtet).
1,0278	4,1 %	Nach 24 Stunden ruhigen Stehens war der Abstand der Gallertstange Nr. 1 von den Wänden des Probierglases (lichte Weite 25 mm) ca. 1 mm; von der freien Oberfläche der Flüssigkeit fast 2 mm; Gallerten Nr. 2 und Nr. 3 ca. 1,5 mm von den Wänden und ca. 3 mm von der Oberfläche der Flüssigkeit; Nr. 4 und Nr. 5 ca. 2 mm von den Wänden und ca. 4 mm von der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Gallerten sind um so fester und elastischer, je höher die Konzentration war. Die Elastizität der Gallerten steigt bei denselben Konzentrationen in dem Maße, wie sich die Gallertstangen zusammenziehen. Gallerten Nr. 1—5 lassen sich gut mittels eines Messers in Teile zerschneiden, welche ihre Form und ihre scharfen Ränder um so länger erhalten, je konzentrierter die Gallerten sind. Die Durchsichtigkeit der Gallerten Nr 1 bis Nr. 5 ist der der Agar- und Gelatinegallerten gleich.
0,5414	2,2 %	In durchfallendem Lichte erscheinen die Gallerten Nr. 1—5 leicht (wenn man sie auf dem Fond eines weit abstehenden weißen Gegenstandes betrachtet) mit gelblicher Farbe gefärbt, welche überhaupt allen dispersoiden Systemen mit dispersen Phasen, die aus Teilchen von in grob dispersem Zustande farblosen Stoffen bestehen, eigen ist; in reflektiertem Lichte opaleszieren die Gallerten. Die Opaleszenz hat die gewöhnliche bläuliche Farbe. Bei den konzentrierten Gallerten Nr. 1—3 ist die Opaleszenz homogener, aber auch weißlicher als bei den weniger konzentrierten Nr. 3—5, bei welch letzteren die Opaleszenz einen fleckenartigen Charakter hat; die

Nr.	In 25 ccm Toluol Gramm $NaC_{18}H_{33}O_2$	Konzentration des $NaC_{18}H_{33}O_2$ rund in Volum %	Kurze Beschreibung der Prozesse spontaner Dispergation und Aggregation (der reversiblen Gelatinierung) in dispersen Systemen $C_7H_8 + NaC_{18}H_{33}O_2$ (mit unbewaffnetem Auge beobachtet).
4.	0,5414	2,2 %	Flecken stärkerer Opaleszenz entsprechen den größeren Strukturelementen der Gallerte, den Flocken. Bei seitlicher Beleuchtung (bei den Bedingungen des Tyndallschen Phänomens) mit Sonnenlicht sieht man besonders deutlich (mit unbewaffnetem Auge), daß mit sinkender Konzentration der Gallerte die verhältnismäßig homogene Opaleszenz (Nr. 1) immer mehr und mehr fleckig wird, wobei bei der oben angegebenen seitlichen Beleuchtung mit Sonnenlicht die netzförmige, körnige Struktur der Gallerten Nr. 4 und Nr. 5 ganz relief hervortritt.
5.	0,4512	1,8 %	In zugestopften Probiergläsern unter Toluol halten sich die Gallerten (Nr. 1—5) monatelang, ohne ihre gallertartige Konsistenz und Durchsichtigkeit auch im geringsten zu verändern. Beim Zerreiben der Gallerten zwischen den Fingern hat man die Empfindung eines weichen, fetten Stoffs; wenn man dabei die Finger nicht allzu stark zusammendrückt die eines elastischen Stoffs. Beim Abdampfen des Toluols trüben sich die Gallertestangen, verlieren ihre gallertartige Konsistenz und trocknen zu ganz undurchsichtigen, an den Wänden des Probierglases leicht anklebenden Stücken einer gelblich-weißen, weichen Masse. Den Dispergations- sowohl wie den Gelatinierungsprozeß kann man an demselben Quantum des Stoffes mehrmals wiederholen; denn der Gelatinierungsprozeß ist in diesen Fällen reversibel.
6.	0,3065	1,2 %	Beim Prozesse des dispersoiden Lösens in den Fällen Nr. 6—8 kann, wenn man das Probierglas über schwarzem Samt betrachtet, man leicht mit unbewaffnetem

Nr.	In 25 ccm Toluol Gramm $NaC_{18}H_{33}O_2$	Konzentration des $NaC_{18}H_{33}O_3$ rund in Volum %	Kurze Beschreibung der Prozesse spontaner Dispergation und Aggregation (der reversiblen Gelatinierung) in dispersen Systemen $C_7H_8 + NaC_{18}H_{33}O_2$ (mit unbewaffnetem Auge beobachtet).
6.	0,3065	1,2 %	Auge die größeren, bläulich-trüben, suspendierten Teilchen sehen. Den Aggregationsprozeß (Gelatinieren) kann man in Nr. 6—8 auch sehr deutlich verfolgen: beim Abkühlen bilden sich lockere Gallerten in der Form von Stangen, welche längere Zeit an einem oberflächigen Häutchen des Dispersionsmediums, ohne den Boden und die Wände des Probierglases zu berühren (siehe Abbildung), hängen, wobei der Raum zwischen den Wänden des Probierglases und der Oberfläche der zylindrischen Gallertstange mit von dispersen Teilchen vollkommen freiem Dispersionsmedium gefüllt ist; mit anderen Worten, alle dispersen Teilchen werden zu einer einzigen ununterbrochenen Gallertstange lockerer Konsistenz gesammelt. Mit der Zeit fallen diese Gallertstangen nieder und deformieren sich teilweise unter dem Einflusse ihres eigenen Gewichts, wobei die Gallertstangen kurzer und dicker werden. Dabei befindet sich die obere Fläche der Gallertstange Nr. 6 um ca. ½ cm unter der freien Oberfläche des Dispersionsmediums, und die der Gallerten Nr. 7 und Nr. 8 — um 2 und 2½ cm.
7.	0,2037	0,8 %	..... Flüssigkeitsniveau ..... an einem oberflächigen Häutchen hängende Gallertstange.
8.	0,0957	0.4 %	Beim Schütteln der Probiergläser werden die lockeren Gallerten Nr. 6—8 in Stücke zerschlagen und zwar um so leichter, je

Nr.	In 25 ccm Toluol Gramm $NaC_{18}H_{33}O_2$	Konzentration des $Na_{18}CH_{33}O_2$ rund in Volum %	Kurze Beschreibung der Prozesse spontaner Dispergation und Aggregation (der reversiblen Gelatinierung) in dispersen Systemen $C_7H_8 + Na_{18}CH_{33}O_2$ (mit unbewaffnetem Auge beobachtet).
8.	0,0957	0,4 %	kleiner die Konzentration war; Nr. 8 wird sehr leicht in feine, gallertartige Flocken zersetzt. Bei seitlicher Sonnenlichtbeleuchtung (bei den Bedingungen des Tyndallschen Phänomens) sind die großen Strukturelemente dieser lockeren Gallerten um so deutlicher sichtbar, je niedriger die Konzentration war. Das erklärt sich dadurch, daß, bevor sich die Gallertstangen gebildet haben, bereits (relativ) größere Flocken aus dispersen Teilchen entstanden waren, welche sekundäre Strukturelemente der Gallertstangen sind; als primäre Strukturelemente der Gallerten sind einzelne disperse Teilchen zu betrachten, welche bei der Bildung von Gallertstangen im Anfangsstadium dieser Bildung sich zu Aggregaten verschiedener Größen — Flocken — ansammeln; diese Flocken vereinigen sich ihrerseits miteinander, wodurch schließlich Gallertstangen entstehen. Die makro-, mikro- und ultramikroskopischen Bilder des Gelatinierens sind ihrem Wesen nach identisch und unterscheiden sich nur in ihren Maßstäben.
9.	0,0457	0,18 %	Bei Konzentrationen Nr. 9—12 infolge geringerer Mengen des zu dispergierenden Stoffs ist die Beobachtung des Dispergationsprozesses mit unbewaffnetem Auge bedeutend schwerer als bei Nr. 6—8; denn die Anzahl der mit bloßem Auge sichtbaren Teilchen ist geringer, und sie stehen weit voneinander ab (besonders in Nr. 11 bis Nr. 12).
10.	0,0202	0,08 %	Bei Nr. 9—12 bilden sich keine ununterbrochenen Gallertstangen, sondern

Nr.	In 25 ccm Toluol Gramm $NaC_{18}H_{33}O_2$	Konzentration des $NaC_{18}H_{33}O_2$ rund in Volum %	Kurze Beschreibung der Prozesse spontaner Dispergation und Aggregation (der reversiblen Gelatinierung) in dispersen Systemen $C_7H_8 + NaC_{18}H_{33}O_2$ (mit unbewaffnetem Auge beobachtet)
11.	0,0063	0,02 %	nur eine mehr oder weniger große Anzahl Flocken, wobei sich feinste Flocken um so länger im Dispersionsmedium in Suspension halten, je kleiner die Konzentration war. Noch wäre zu bemerken, daß bei einer gewissen Übung der Dispergationsprozeß auch in Nr. 12 deutlich zu verfolgen ist.
12.	0,0026	0,01 %	In den Fällen Nr. 11 und Nr. 12 kann man den am Boden infolge der Aggregation angesammelten feinflockigen Niederschlag nur bei seitlicher Beleuehtung deutlich sehen.

Bemerkung: Alle in den Tabellen I, II und III beschriebenen Versuche wurden in Probiergläsern aus Jenaer Glas von 2,5 cm Durchmesser und 18 cm Höhe ausgeführt; der Inhalt des Probierglases wurde wahrend des Erwärmens durch geeignete Bewegung über der Flamme eines Teclu-Brenners geschüttelt, um dem zu dispergierenden Niederschlage keine Zeit zu lassen, sich am Boden abzusetzen und sich zu überhitzen. Das Kochen dauerte 5—8 Minuten, wonach die Probierglaser auf ein Stativ bei 20° C gestellt wurden; bei der Beobachtung des sich bei dem Erkalten abspielenden Aggregationsprozesses (Gelatinieren) wurde auch das geringste Schütteln der Probiergläser sorgfältig vermieden. Das Kochen wurde auf die Weise ausgeführt, daß man das Probierglas am oberen Ende ruhig in der Hand halten konnte; unter diesen Bedingungen ist das Verdampfen von Toluol ganz minimal gewesen.

Ich bin auf die Bildung beständiger, milchig-weißer, ihrer Konsistenz nach dichter Sahne ähnlicher Emulsionen gestoßen, als ich die Verteilung von Seifen (im speziellen Falle — des oleinsauren Natriums) zwischen Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol) untersuchen wollte; diese Emulsionen stehen immer in bezug auf die „Konsistenzfestigkeit" den Gallerten der Tabelle I nach; auch ihr äußeres Aussehen erinnert keinesfalls an typische Gallerten.

In Benzol (Siedepunkt 81°) unter atmosphärischem Druck quillt das oleinsaure Natrium bis zur Durchsichtigkeit nicht auf und

Tabelle II. **$(C_7H_8 + NaC_{18}H_{33}O_2) + H_2O$.**

Allgemeine Bemerkung: Beim Erwärmen des Gemisches von Toluol und Wasser wird das letztere durch Kochen auf den oberen, kalten Teil des Probierglases sublimiert; deswegen gelten die angegebenen Wasserkonzentrationen nur für den Beginn des Versuchs und haben gegen Ende des Versuchs mehr oder weniger merklich abgenommen.

Nr.	Volum % $NaC_{18}H_{33}O_2$ in den untersuchten Systemen	Gegenstand des Versuchs und Versuchsbedingungen	Kurze Beschreibung der Resultate der Aggregation (Gelatinierung).
1a	6%	System Nr. 1 (Tabelle I) wurde aufs neue angewärmt, wobei sich die Gallerte dispergiert hat. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in ein Probierglas mit 0,05 ccm Wasser gegossen. So enthielt das System bei Beginn des Versuchs — 0,2% Wasser. Das ganze System wurde einige Minuten, bis es nach Möglichkeit homogen geworden, gekocht.	Beim Abkühlen (das Probierglas wurde auf ein Stativ bei Zimmertemperatur gestellt) des durch Kochen zu einer möglichen Homogenität gebrachten Systems kann man eine Aggregation (Gelatinieren) bemerken; die Gallerte ist weißlich und nicht durchsichtig, nur an einzelnen Stellen ist sie etwas gelblich durchscheinend. Die Konsistenz der Gallerte wird deutlich dehnbar und weniger ausgesprochen gallertartig. Bei dem Zerschneiden erhalten sich die scharfen Ränder der Stücke nur kurze Zeit.
4a	1,8%	Der Versuch wurde auf dieselbe Weise wie bei Nr. 1a angestellt, nur wurde das System Nr. 5 (Tabelle I) genommen, und es wurde 0,1 ccm Wasser zugesetzt. Konzentration des Wassers bei Beginn des Versuchs 0,4%.	Weißliche, nicht durchsichtige, dehnbare, im Vergleich zu Nr. 1a flüssigere Systeme.
8a	1,8%	Dasselbe wie Nr. 4a, nur das doppelte Quantum Wasser (0,2 ccm) beigefügt, d. h. die Konzentration des Wassers ist bei Beginn des Versuchs 0,8% gewesen.	Milchig-weißer, sich leicht absetzender, flockenartiger Niederschlag, welcher sich in Ballen sammelt; die Flocken sind an einzelnen Stellen gelblich durchscheinend.

Tabelle III. **$C_8H_{10} + NaC_{10}H_{33}O_2$.**

(Über Versuchsbedingungen s. Bemerkungen zu Tabelle I.)

Nr.	In 25 ccm Xylol g $NaC_{18}H_{33}O_2$ eingetragen	Konzentration der dispersen Phase in Volum % rund	Kurze Beschreibung der Dispergations- und Aggregationsprozesse in den Systemen: $C_8H_{10} + NaC_{10}H_{33}O_2$.
1b	0,5035	2%	Der Dispergationsprozeß verläuft beim Erwärmen des Systems bis zum Sieden schneller und vollkommener als in einem Toluol-Dispersionsmedium; bei gewöhnlichem, zerstreuten Lichte bei Siedetemperatur (139°) ist es mir nicht gelungen, gegen Ende des Dispergationsprozesses Teilchen zu bemerken (Unterschied von Nr. 4, Tabelle I). Die Gallerte ist fast dieselbe wie bei Nr. 4, Tabelle I; die Opaleszenz ist zarter als bei Nr. 4, Tab. I, aber deutlich fleckig (ungleichmaßig mit Flecken bedeckt).
2b	0,1017	0,4%	Der Dispergationsprozeß ist derselbe wie bei Nr. 1b; es ist nicht gelungen, gegen Ende des Dispergationsprozesses bei Siedetemperatur, bei zerstreuter Beleuchtung mit unbewaffnetem Auge Teilchen zu bemerken. Bei der Aggregation bildet sich eine Stange sehr lockerer, beim Schütteln in gallertartige Flocken leicht zerfallender Gallerte; die optischen Eigenschaften sind den von Nr. 8, Tabelle I analog, doch die Opalezenz ist schwächer.
3b	0,0430	0,2%	Der Dispergationsprozeß ist Nr. 1b und Nr. 2b analog; es waren auch keine Teilchen gegen Ende des Dispergationsprozesses zu bemerken; bei gewöhnlicher, zerstreuter Beleuchtung hat man die volle Vorstellung einer homogenen Flüssigkeit. Die Aggregation gibt einen flockenartigen Niederschlag, der jedoch schwieriger zu bemerken ist als Nr. 9 der Tabelle I; denn seine Opaleszenz ist schwächer.

läßt sich auch nicht hoch dispergieren; man erhält einen voluminösen, flockenartigen, milchig-weißen, rötlich-gelb durchscheinenden, sich schwer absetzenden Niederschlag. Doch werden unter erhöhtem Drucke und bei Temperaturen über 100° C (z. B. 112°) auch in Benzol dieselben Gallerten erhalten wie in Toluol.

Eine Temperaturerhöhung begünstigt die Dispergation, wie aus der kleinen Tabelle III für Xylol (Siedepunkt 139° C) ersichtlich.

Gleichfalls wurden Versuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit höheren Siedepunkten — Kumol und Zymol — ausgeführt[1]).

Ultramikroskopische Untersuchungen verschiedener Stadien sowohl des Prozesses des Lösens (Dispergation) wie auch des Gelatinierungsprozesses stimmen vollkommen mit meinen früheren Beobachtungen über dieselben Prozesse mit anderen Stoffen wie z. B. $BaSO_4$, Gelatine, $Al(OH)_3$ usw. überein.

Darum kann ich über die Struktur der Gallerten dasselbe sagen, was ich schon im Jahre 1907 auf Grund meiner damaligen ultramikroskopischen Untersuchungen gesagt habe: Gallerten sind schwammartige Bildungen, die aus hochdispersen, kristallinischen Körnern bestehen und die Dispersionsmedien eingesaugt haben[2]).

Hier muß ich noch bemerken, daß die Erscheinungen des Aufquellens, der Dispergation und der reversiblen Gelatinierung der Stoffe, welche bei mittleren Temperaturen beobachtet werden, deutliche Kennzeichen der Tatsache sind, daß die sich bei mittleren Temperaturen dispergierenden Phasen in denselben Dispersionsmedien, aber bei höheren Temperaturen durch eine Reihe reversibler oder irreversibler Umwandlungen, in neue wahr-lösliche, molekular-disperse Phasen[3]) übergehen werden.

Meine Herren! Ich muß Sie darauf aufmerksam machen, daß die Seifen in aromatischen Kohlenwasserstoffen Systeme sind, an denen alle Stadien des Aufquellens, der spontanen Dispergation

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **48**, 532 (1916).

[2]) P. P. v. Weimarn, Koll.-Ztschr. **2**, 82 (1907); 368—371 (1908). Vgl. auch Grundzüge der Dispersoidchemie".

[3]) Wenn ein Zerfallen des Stoffes stattfindet, so kann eines der Zerfallsprodukte im Dispersionsmedium auch wenig löslich sein.

und der reversiblen Gelatinierung besonders einfach und anschaulich demonstriert werden können; außerdem sind die erhaltenen Gallerten für das Studium der elastischen Eigenschaften der Gallerten sehr geeignet.

Was die elastischen Eigenschaften der soeben beschriebenen Gallertstangen anbelangt, so kann man z. B. eine Natriumoleat-Gallertstange so biegen, daß sich beide Enden berühren, worauf die Stange ihre ursprüngliche Form von selbst wieder annimmt. Die Elastizität der Gallerten läßt sich im allgemeinen[1]) durch die Tendenz ihrer Strukturelemente, sich zusammenzuziehen und das Dispersionsmedium auszupressen, welches durch die Feinheit und die Krümmung der kapillaren Kanäle in den Gallerten verhindert wird, erklären. In dem Falle des oleinsauren Natriums in aromatischen Kohlenwasserstoffen tritt dieses allmähliche, mit dem gleichzeitigen Zusammenziehen der Gallerte verbundene Ausscheiden des Dispersionsmediums[2]) besonders deutlich hervor.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß in dem untersuchten Falle der Dispergation und des Gelatinierens des Natriumoleats in Toluol, Xylol, auch in Kumol und Zymol, eine wichtige Rolle der chemischen Anziehungskraft der Moleküle aromatischer Kohlenwasserstoffe zu dem Oleinsäurereste im Natriumoleate zuzuschreiben ist; diese Anziehung tritt besonders deutlich hervor, wenn die Bindung zwischen dem Natriumatome und diesem Rest etwas durch Erhöhung der Temperatur geschwächt wird. Bei sinkender Temperatur werden die den Rest der Oleinsäure im Natriumoleate umgebenden Moleküle der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sobald die Bindungsspannung zwischen dem Natriumatome und dem Reste der Oleinsäure ihre übliche Intensität wiedergewonnen hat, wieder ausgepreßt.

Die Empfindung der Elastizität, die man beim Pressen von Flüssigkeiten erhält, ist allgemein bekannt, und es ist auch ganz natürlich, wenn eine Flüssigkeit, die die feinsten Poren (bis zu den molekularen und sogar den atomaren Dimensionen) einer Gallerte ausfüllt und in denselben einem Drucke unterworfen wird, ein elastisches System ergibt.

---

[1]) Siehe z. B. P. P. v. Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **46**, 625 (1914).

[2]) Zuweilen können mit dem Dispersionsmedium auch feine, am schwächsten gebundene, disperse Teilchen ausgeschieden werden.

Jetzt möchte ich mich mit der Struktur der Gallerten von durchaus fester Konsistenz z. B. der festen, bei Abkühlen von Alkoholen der Fettreihe erhaltenen Gallerten befassen. Schon einer ziemlich alten Arbeit von R. Abbeg und W. Seitz[1]) konnte man entnehmen — wie ich es seinerzeit gemacht habe[2]) —, daß diese festen Alkoholgallerten hochdisperse, kristallinische Systeme sind; auch Ihnen wird das aus einer kleinen Tabelle, die nach den Daten der Messungen der dielektrischen Konstanten von R. Abbeg und W. Seitz für unterkühlte, für grob-kristallinische und für zu Glas erstarrte Alkohole zusammengestellt wurde, klar werden.

Isobutylalkohol (Schm.-Temp. —108° C)		Äthylalkohol (Schm.-Temp. —117,3° (?)	
T	D	T	D
+16	20,3	+16	26,2
0	21,8	0	28,4
—21,3	24,5	—21,3	32,1
—80	33,7	—80	44,5
—102	32,1	—125,9	54,9
Maximum: **36,4** (Flüssigkeit); fest: Glas oder Kristalle **2,7**.		Maximum **62,7** (Flüssigkeit); fest: Glas oder Kristalle **2,7**.	

R. Abegg und W. Seitz haben mit Bestimmtheit darauf hingewiesen, daß Alkohol-Glas und alkoholunterkühlte, zähe Flüssigkeiten sich voneinander in bezug auf die elektrische Konstante scharf unterscheiden; dagegen haben Alkohol-Glas und in deutliche Kristalle erstarrter Alkohol praktisch die gleichen dielektrischen Konstanten.

Sie wissen bereits, daß die Gallerten sowohl die elastischen, wie auch die ganz festen häufig ein Gemisch verschiedener vektorialer, disperser Teilchen darstellen; in solchen Fällen wird, der Unterschied zwischen den Eigenschaften einer unterkühlten zähen Flüssigkeit und fester Gallerte natürlich weniger scharf auftreten, doch sind gewisse Unterschiede zwischen Glas und Flüssigkeit stets vorhanden, wie ich oben erklärt habe.

Zum Schluß dieses Abschnittes des vorliegenden Vortrags muß ich noch über „sekundäre" und „Pseudostrukturen" der Gallerten einige Worte sagen. Aus dem, was Sie bereits über den Gelati-

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **29**, 242—248 (1899).

[2]) P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte **1**, 351 (1910).

nierungsmechanismus wissen, dürfte ihnen klar sein, daß primäre Strukturelemente feinste ultra- oder überultramikroskopische kristallinische Körner sind; diese Körner können auch vollflächige Ultramikrokristalle, Wachstumsfiguren und Ultramikrosphärolithe sein. Diese kristallinischen Körner befinden sich in einem flüssigen Dispersionsmedium und sind mit Hüllen von diesem Medium umgeben; darum besitzen solche Körner nebst ihren Hüllen gewissermaßen die Eigenschaften flüssiger Systeme (z. B. das Zusammenkleben). Dank diesen Eigenschaften können die in Frage kommenden Körner verschiedene sekundäre Struk-

Abb. 94.

turen bilden, von denen die verschiedensten Wabenstrukturen von besonderem Interesse sind. Diese Wabenstrukturen lassen sich leicht aus Körnern von deutlichen mikroskopischen Dimensionen herstellen.

Als Beispiel werde ich Ihnen eine Mikrophotographie einer dieser „Wabenstrukturen“ für $BaSO_4$ (Vergrößerung 2250fach, Objekt. $^1/_{12}$; Okul. 18) demonstrieren (Abb. 94). Eine ziemlich dicke Schicht eines fein-nadeligen (zweifellos kristallinischen) $BaSO_4$-Niederschlags wurde mit zäher Lösung von $Mn(CNS)_2$ stark zwischen Objektträger und Deckglas zerdrückt und 24 Stunden nach dieser Operation photographiert. Auf dem Bilde sehen Sie deutlich diese „Wabenstruktur“.

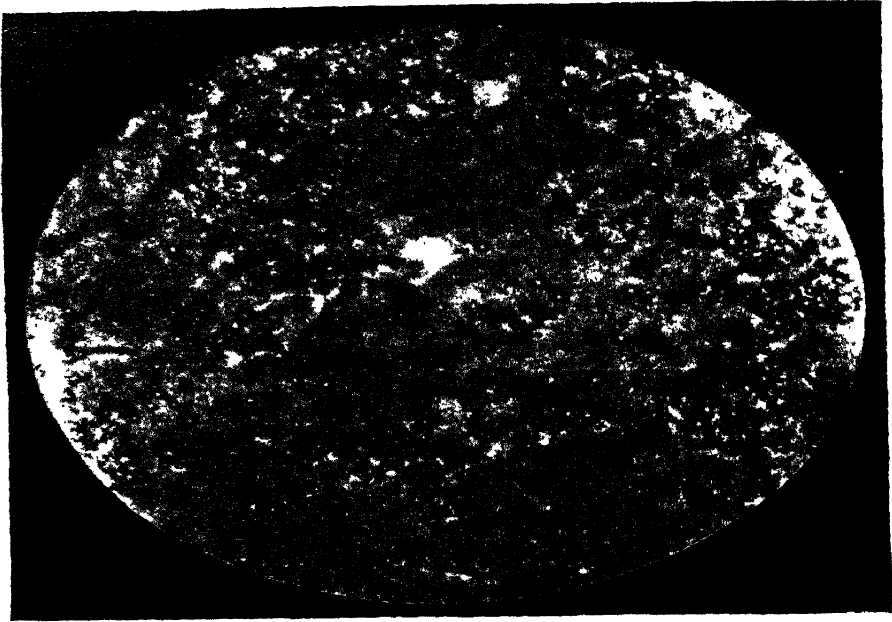



Abb. 95.

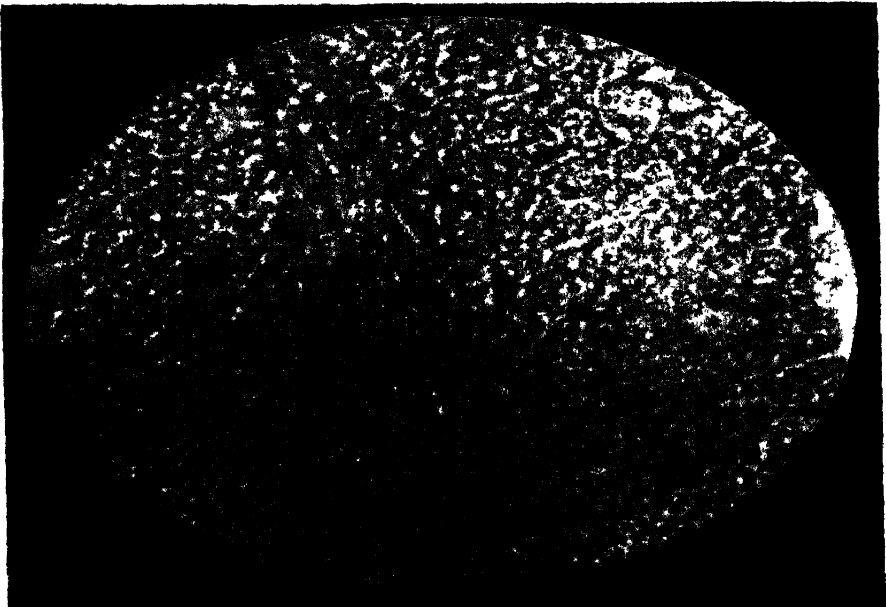



Abb. 96.

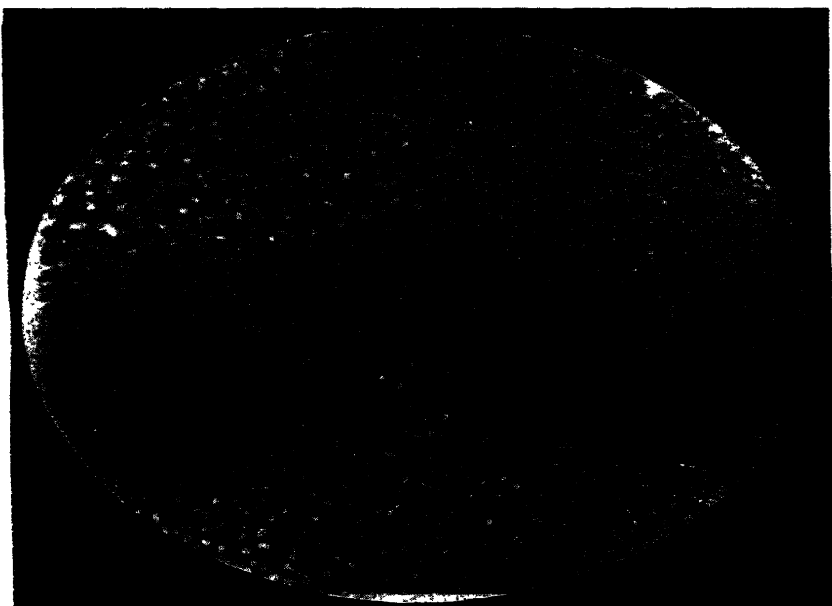



Abb. 97.

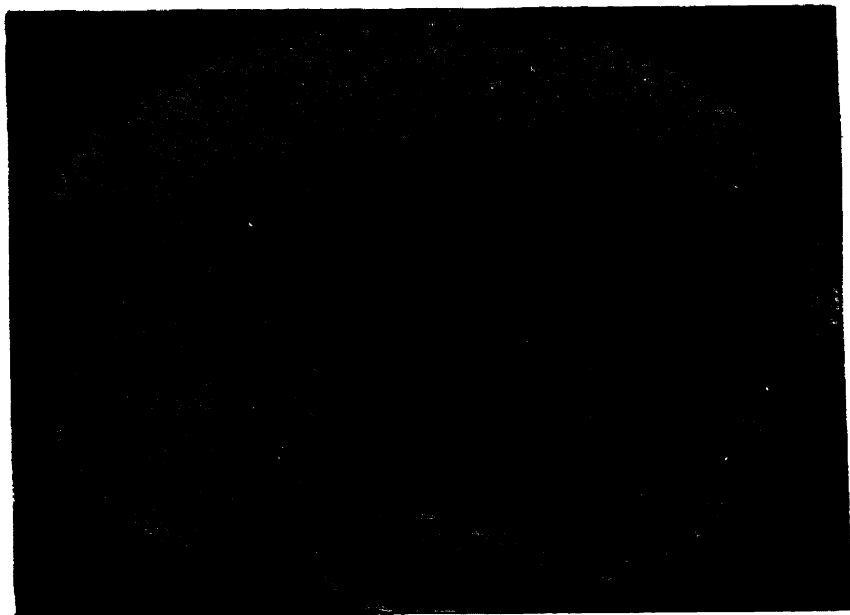



Abb. 98.

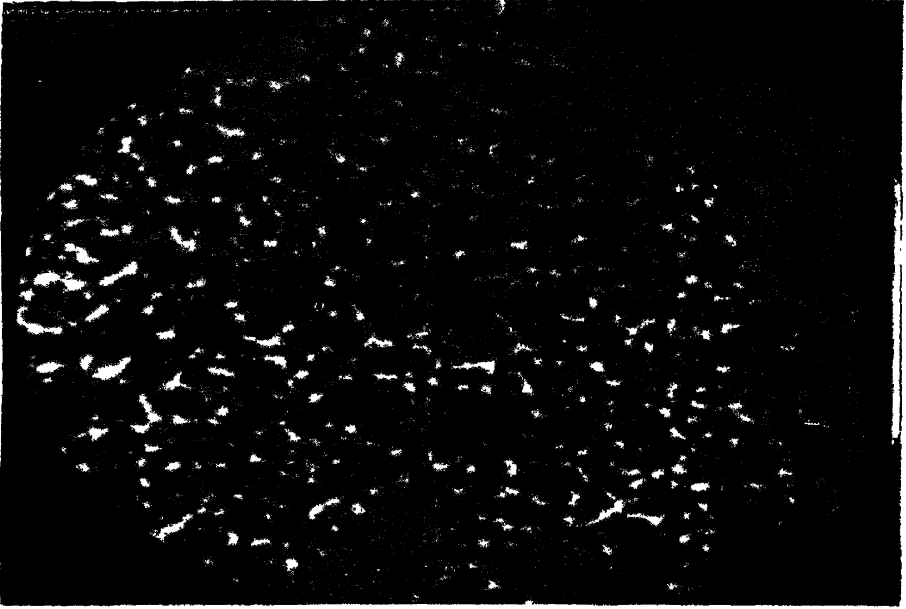



Abb. 99.

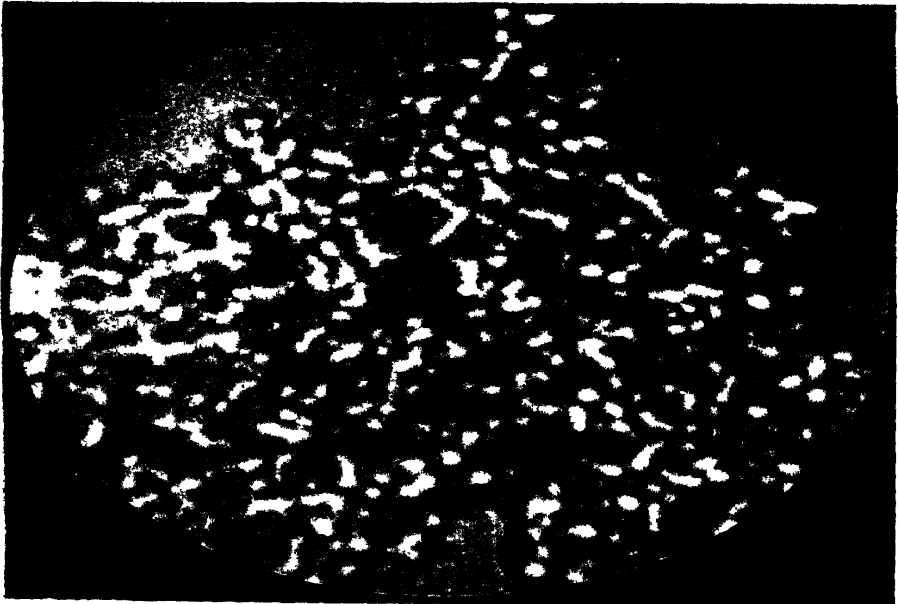



Abb. 100.

Noch zwei Beispiele:

Deutlich körnige Agar- oder Gelatineniederschläge (durch Niederschlagen wässeriger Lösungen dieser Stoffe mittels Alkohol entstanden), welche auf den demonstrierten Mikrophotographien Abb. 95, 96 — Agar und Abb. 97 — Gelatine) abgebildet sind (Objekt. 3 mm, Okular 18; Vergrößerung 1500 fach) können auch deutliche Wabenstrukturen geben, wenn ihre Körner ganz dicht aneinander oder in übereinanderliegenden Schichten geordnet sind.

Die erste (Abb. 98 — Vergr. 1500 fach) der demonstrierten Mikrophotographien stellt den ersten Fall (dichte Anordnung der Körner), die zwei folgenden Mikrophotographien (Abb. 99, 100 — Vergr. 1500 fach) den zweiten Fall (mehrere Schichten von Körnern übereinander) vor. Im letzteren Fall (ebenso wie in dem Fall einer früher demonstrierten Mikrophotographie von $BaSO_4$-Niederschlag) kann man nicht auf einmal einige Schichten des Niederschlags im Fokus des Mikroskops haben[1]), und darum ist es richtiger, diese Strukturen „Pseudostrukturen" zu nennen.

„Sekundäre" oder „kapillare" Strukturen spielen gewiß eine sehr wichtige Rolle bei verschiedenen Funktionen des organisierten Stoffes, doch darf man nie vergessen, daß die primäre Struktur der Wändchen aller möglichen Zellen, Waben usw. eine feinkörnige und vektoriale ist. Wie gesagt, darf man das nie vergessen, weil man sich nur dann, wenn man sich dieser Tatsachen vollkommen bewußt ist, in allen Veränderungen, die in den Wändchen dieser zelligen u. dgl. Bildungen stattfinden oder stattfinden können, mit Sicherheit orientieren kann.

§ 57. Über die Gewinnung von Mikro- und Makrokristallen temperatur-reversibler Kolloide.

§ 57a. Allgemeines.

Es ist Ihnen gewiß wohlbekannt, daß viele hochmolekulare Stoffe, die zu den organischen Kolloiden zählen, schon vor langer Zeit in der Form deutlicher Kristalle erhalten wurden z. B. Zellulose, Eiweiß, Hämoglobin usw.

Ich bin ganz überzeugt, meine Herren, daß die bereits vorgelesenen Abschnitte meines vorliegenden Vortrags vieles dazu

---

[1]) Über mikroskopische Präpariermethoden siehe mein Buch „Grundzüge der Dispersoidchemie", 1911. Verlag von Th. Steinkopff.

beigetragen haben, daß Sie zu der festen Überzeugung gelangen, daß es in der Natur überhaupt keine prinzipiell nichtkristallisierbaren Stoffe gibt, oder mit anderen Worten, daß es in der Natur keinen Platz für „absolut" oder „an und für sich amorphe" Stoffe gibt.

Wenn ich jetzt wieder auf das Thema über die Bedingungen der Kristallisation von Agar und Gelatine zurückkomme, so ist es nur, um den Anhängern der „absoluten Amorphie" ihre letzte Waffe aus der Hand zu nehmen.

§ 57b. Über die Kristallisation dehydratisierter und teilweise dehydratisierter Gelatine und Agar.

Ich habe Ihnen bereits vieles über die Kristallisationsbedingungen von dehydratisiertem Agar und Gelatine mitgeteilt, doch habe ich damals nicht erwähnt, daß Agar und Gelatine keine Einzelstoffe im Sinne einer individuellen Verbindung sind. Darum muß man die nadeligen Mikrokristalle als Kristalle eines der Bestandteile des dehydratisierten Agars oder der Gelatine ansehen, und zwar desjenigen Bestandteils, welcher sich verhältnismäßig besser in Alkohol löst.

Natürlich kristallisieren auch die übrigen Bestandteile der Gelatine oder des Agars in der Form deutlicher Mikrokristalle, doch hätte man dazu noch stärker verdünnte Lösungen anwenden müssen als die von mir verwendeten, oder man könnte eventuell Macés Methode anwenden, d. h. sehr langsam mittels eines Fadens verdünnte Lösungen von Gelatine oder Agar in absoluten Alkohol überleiten.

Zweifellos kann man auch deutliche Gelatine- oder Agarkristalle erhalten, indem man verdünnte alkoholisch-wässerige Lösungen dieser Stoffe in die Gefäße, welche ich für meine Versuche über dispersoide Synthese der Metallchloride in Benzol brauchte, einbringt, wobei man in die Schälchen über den Lösungen irgendeinen Stoff, der langsam Wasser, aber nicht Alkohol aufnimmt, einträgt. Solche Versuche hätte man bei etwas erhöhter Temperatur (50—75° C) auszuführen.

Höchst interessant ist der Bildungsmechanismus einiger stäbchenartiger Nadeln von Gelatine und Agar, denn er ist dem Mechanismus des Ausscheidens von Schwefel aus seinen mit Kanadabalsam gemischten Lösungen in Schwefelkohlenstoff, wenn der Schwefelkohlenstoff frei entweichen kann, ähnlich. Diese Er-

scheinungen des Ausscheidens von Schwefel wurden von Frankenheim, Vogelsang, Behrens u. a.[1]) untersucht.

Die Erscheinungen bestehen darin, daß, wenn sich der Schwefelkohlenstoff verflüchtigt, im Kanadabalsam zuerst sehr zähe Mikrotropfen einer übersättigten Schwefellösung in Schwefelkohlenstoff ausgeschieden werden; später erstarren diese kugelförmigen Tropfen sehr rasch; auf polarisiertes Licht reagieren sie nicht; Vogelsang hat sie Globulite genannt. Diese „Globuliten" (ebenso wie die zähen Tropfen) bilden, ohne zusammenzu-

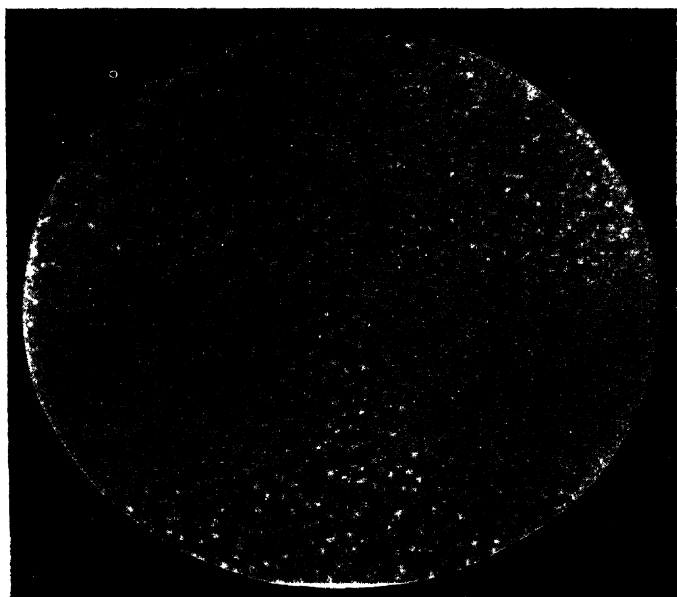



Abb. 101.

fließen, Reihen in der Art einer Perlenschnur, wobei jeder Globulit seine Selbständigkeit beibehält. Solche Globulitenreihen hat Vogelsang Margariten genannt.

Zuweilen bilden die Globulite Margariten in bestimmten Richtungen z. B. in zwei zueinander senkrechten; doch werden dann die Globuliten schon doppelbrechend sein; es ist besonders interessant, daß diese doppelbrechenden Margariten von Schwefel mit der Zeit ihre Abrundung vollkommen verlieren, und aus perlenartigen, regelmäßigen Bildungen auch regelmäßige, jedoch

[1]) Siehe Prof. Dr. R. Brauns, Chemische Mineralogie.

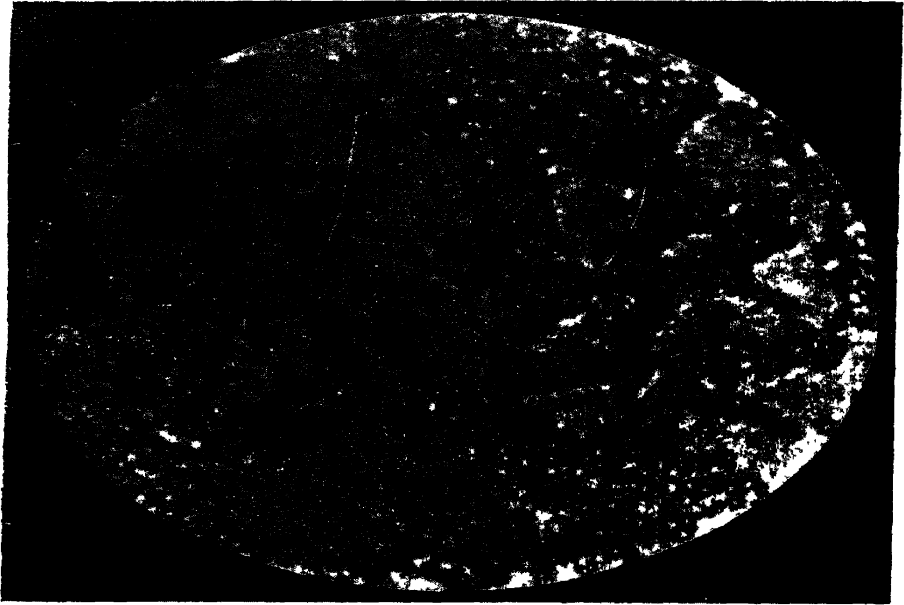



Abb. 102.

Abb. 103.

mit scharfen Ecken, Rändern und Flächen begrenzte Bildungen entstehen; d. h. es entstehen schon geradlinige Umrisse dendritenartiger, kristallinischer Formen (Skelette).

Erscheinungen, die der Bildung von Globuliten und Margariten ganz ähnlich sind, kommen auch beim Niederschlagen von Gelatine und Agar mit Alkohol aus wässerigen Lösungen vor.

Auf den demonstrierten Photographien (Abb. 101, 102, Vergr. 1500fach) können Sie deutlich sowohl die „Globuliten"

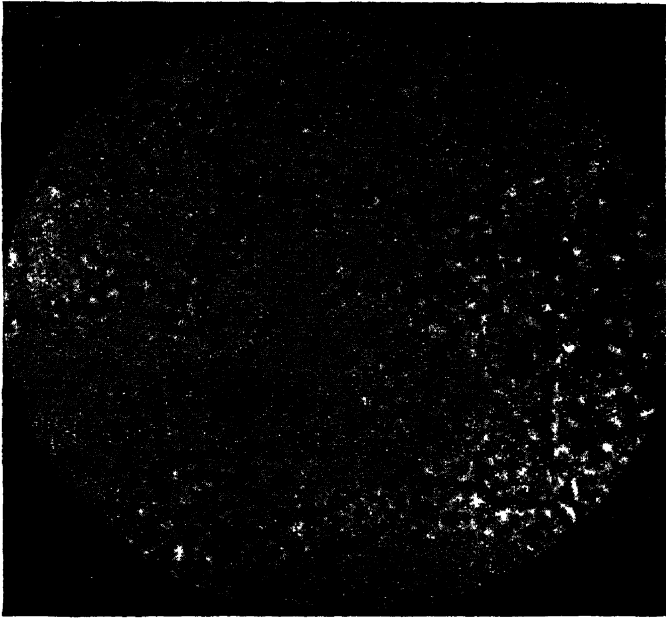



Abb. 104.

wie auch die „Margariten" von Gelatine und Agar sehen; zwar haben einzelne Globulite schon nicht mehr eine kugelförmige, sondern eine etwas ausgezogene (oblonge) Form (Abb. 101 Gelatine, Abb. 102 Agar).

Wenn man solche Globulitniederschläge (etwas wasserhaltig) 2—3 Wochen (bei 50—60° C) unter Alkohol gehalten hat, so fließen einzelne Globulitenreihen zusammen, wobei stäbchenförmige Nadeln mit geradlinigen Umrissen entstehen; auf den demonstrierten Mikrophotographien (Abb. 103 Agar, Abb. 104 Gelatine; Vergr. 1500fach) kann man auch die Zwischenstadien sehen, wenn z. B. ein zukünftiges Stäbchen aus vier (s. Pfeile

Abb. 105.

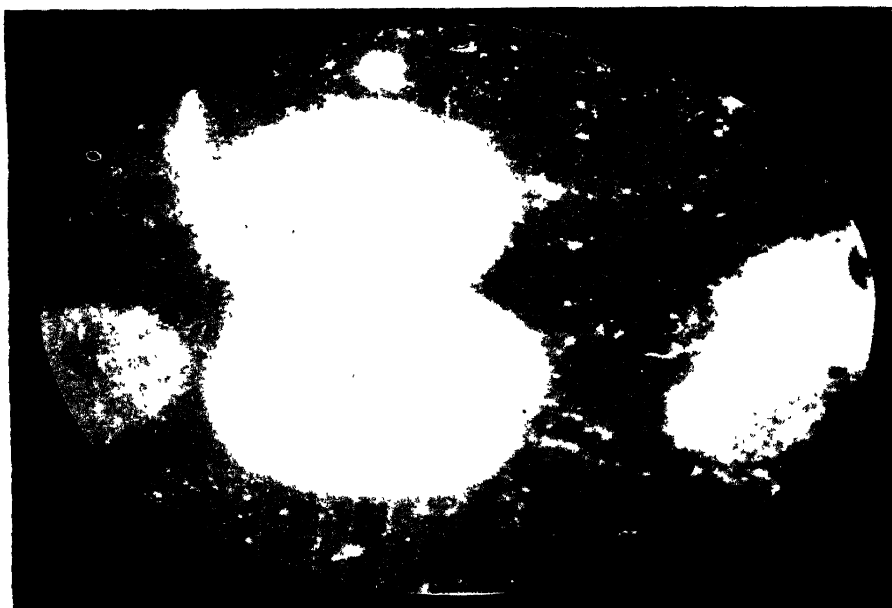



Abb. 106.

auf den Abbildungen) in einer geraden Linie liegenden Globuliten besteht; einige einzeln liegende Globulite nehmen mit der Zeit eine deutlich ausgezogene Form an.

Ein derartiges Entstehen von Stäbchennadeln von Gelatine oder Agar läßt sich bei weitem nicht immer verfolgen, und es ist zu vermuten, daß z. B. die langen Nadeln von Agar (siehe z. B. die rechte Seite unten in Abb. 103), welche durch Niederschlagen mittels Alkohol aus sehr schwachen, wässerigen Agarlösungen erhalten werden, durch unmittelbares Wachstum entstehen. Es wäre ganz unmöglich anzunehmen, daß diese Stäbchennadeln mit deutlichen geradlinigen Umrissen Tröpfen einer sonderbaren geradlinigen Form sind; denn die oberflächige Spannung der Flüssigkeit würde stets danach streben, z. B. einem ovalen Tropfen die Form einer Kugel zu verleihen.

Wie ich schon früher gesagt habe, meine Herren, entstehen bei relativ geringen Zusätzen von Alkohol zu wässerigen Lösungen von Gelatine oder Agar vollkommen flüssige Tropfen, welche zu großen Tropfen zusammenfließen; bei einer Temperaturerniedrigung werden diese Tropfen[1]) vollkommen starr, und einige von ihnen (wie die Schwefeltröpfchen in Vogelsangs Versuchen) werden trübe (Abb. 105 Gelatine; Vergr. 1500fach). Eine Ultramikrophotographie (Abb. 105) wird Ihnen das Gesagte illustrieren.

In sehr seltenen Fällen (es ist mir nur zweimal gelungen, diese Fälle zu beobachten) gelingt es, zusammen mit kleinen (auf der Ultramikrophotographie s. Pfeil) trüb-erstarrten Tröpfchen deutlich ultramikroskopisch-differenzierte, abgeplattete große, sehr interessante Doppelsphärolithe zu finden (Abb. 106 Gelatine; Vergr. 1500fach); diese großen Sphärolithe haben eine deutliche Struktur, die man auch mikroskopisch unterscheiden kann (s. Mikrophotographie Abb. 107; Vergr. 1500fach).

Ein einziges Mal ist mir gelungen, beim Niederschlagen wässeriger Lösungen von Agar mittels Alkohol einen Niederschlag aus ovalen, räumlichen Körnern zu erhalten; da ich später die physikalisch-chemischen Bedingungen, unter denen dieses Niederschlagen von Agar ausgeführt wurde, nicht auffinden konnte, werde ich mich lediglich auf die Demonstration der Mikrophotographie (Abb. 108; Vergr. 1500fach) dieses Niederschlags beschränken.

---

[1]) Über die Gewinnung von Tropfen, die man schon mit unbewaffnetem Auge sehen kann auf diese Weise, siehe oben § 25.

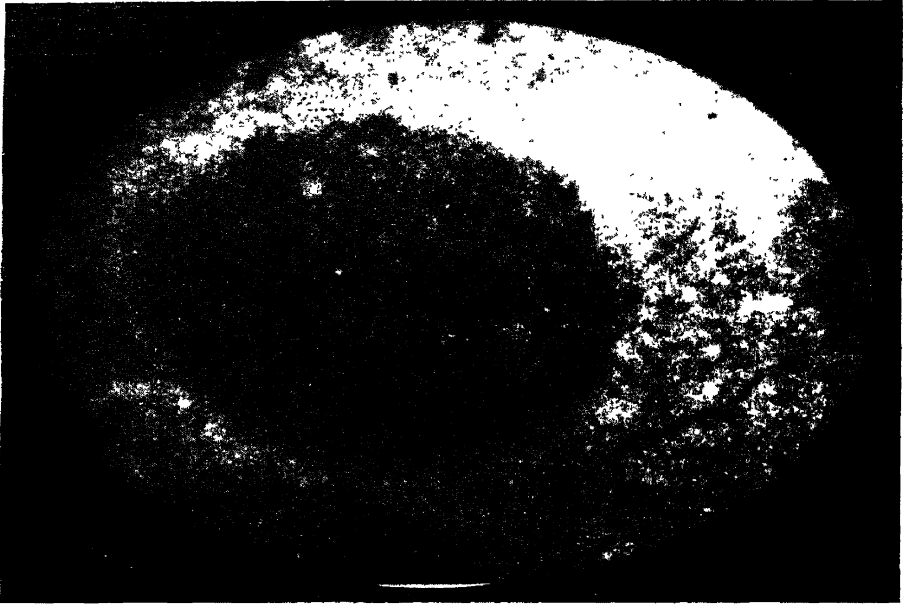



Abb. 107.

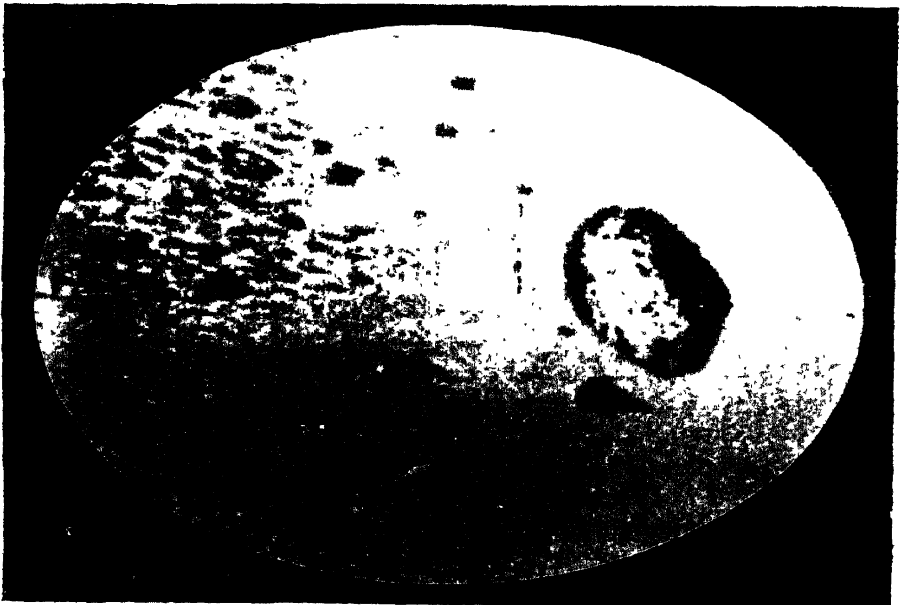



Abb. 108.

§ 57c. Über die Herstellung von Mikro- und Makrokristallen aus wässerigen Lösungen von Gelatine und Agar.

Es dürfte Ihnen jetzt gut bekannt sein, weshalb es unmöglich ist, durch gewöhnliches Abkühlen heißer, gelatinierbarer wässeriger Gelatine- oder Agarlösungen deutliche Mikro- und selbstverständlich, auch Makrokristalle zu erhalten. Es kann überhaupt von der Herstellung von deutlichen Gelatine- und Agarkristallen durch gewöhnliches Abkühlen gar nicht die Rede sein, jedenfalls ebensowenig wie von der Herstellung deutlicher Kristalle durch rasches Abkühlen konzentrierter wässeriger Salzlösungen z. B. des $Mn(CNS)_2$, in flüssiger Luft. Da die Prozesse in beiden Fällen dieselben sind, so muß auch die Entstehungsweise deutlicher kristallinischer Bildungen in beiden Fällen die gleiche sein.

Bei langsamerem Abkühlen (in fester CO_2 mit Äther oder in flüssiger Luft) und bei Gebrauch von weniger konzentrierten Salzlösungen entstehen fast ausschließlich radiale Sphärolythe, und bei noch langsamerem bilden sich schon vollflächige Kristalle.

Genau dasselbe muß auch für wässerige Gelatine- und Agarlösungen gelten: d. h. um deutliche Mikrokristalle von Gelatine und Agar zu erhalten, muß die Abkühlung (z. B. auf Zimmertemperatur) von heißen oder warmen, verdünnten wässerigen Lösungen dieser Stoffe notwendigerweise auf ungewöhnlich langsame Weise geschehen.

Und in der Tat ist es Samuel Clement Bradford, nachdem er gerade diesen Weg eingeschlagen hatte, in seiner besonders bemerkenswerten Arbeit „On the Theory of Gels“[1]) gelungen, mikroskopische Sphärokristalle von Gelatine zu erhalten, von denen ich Ihnen, meine Herren, zwei Mikrophotographien (Abb. 90 und 91) bereits früher gezeigt habe.

„Es ist nicht anzuzweifeln, daß Gelatine aus Wasser genau nach den Angaben der von Weimarnschen Theorie kristallisiert“, —so äußert sich S. C. Bradford[2]) in seiner obenerwähnten Arbeit.

Es ist mir besonders angenehm, daß ein anderer Forscher, der von der Hypnose der „absoluten Amorphie“ frei ist, Gelatinekristalle aus ihren wässerigen Lösungen erhalten hat.

---

[1]) S. C. Bradford, The Biochemical Journal **12**, 351—381 (1918); **14**, 91—93 (1920); **15**, 553—562 (1921); **17**, 230—239 (1923).

[2]) S. C. Bradford, The Biochemical Journal **14**, 93 (1920).

Ich bin überzeugt, daß bei äußerst langsamem Ausscheiden von Gelatine aus ihren wässerigen Lösungen auch vollflächige Mikrokristalle erhalten werden würden.

§ 58. Allgemeine Bemerkungen über den temperatur-reversiblen dispersoiden Zustand.

Ich glaube, meine Herren, daß es Ihnen jetzt klar geworden ist, daß der temperatur-reversible dispersoide Zustand ein Zustand ist, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß die Stoffe unter die Bedingungen starker Solvatation gebracht worden sind.

Zwar ist es möglich, durch sehr rasches Abkühlen und sehr rasches Erwärmen einer beliebigen Lösung eines beliebigen Stoffes dieselbe aus dem Zustande flüssiger Lösung zu fester Gallerte und umgekehrt auf temperatur-reversible Weise überzuführen. Sogar dispersoide Lösungen, wie z. B. $BaSO_4$ usw. in alkoholisch-wässerigem Medium von geeigneter Zusammensetzung können auf temperatur-reversible Weise durch Hineinbringen in flüssige Luft und nachfolgende Erwärmung zu einer festen Gallerte und wieder in die ursprüngliche flüssige, dispersoide Lösung übergeführt werden. Doch spielt bei den interessantesten und typischsten Fällen die Solvatation eine wesentliche Rolle und bietet die Möglichkeit, temperatur-reversible Gallerten auch bei nicht allzu rascher Abkühlung herzustellen.

Gewiß kann man auch für Stoffe wie $BaSO_4$ usw. immer ein aktives (d. h. solvatierendes) Lösungsmittel aufsuchen, z. B. die Schwefelsäure, und dann kann man das $BaSO_4$ in der Form von sauren Salzen (Solvaten) leicht in temperatur-reversiblem, dispersoiden Zustande erhalten.

So ist also, meine Herren, der temperatur-reversible dispersoide Zustand ein für einen beliebigen Stoff in Dispersionsmedien, die diesen Stoff reichlich solvatieren, allgemeiner Zustand.

Das Gelatinieren ist ein Prozeß, der mit der Kristallisation identisch ist, und die Gallerten gehören ebenso wie die dispersoiden Lösungen temperatur-reversibler Dispersoide zu derjenigen Klasse der Systematik von Wo. Ostwald, welche man „solvatisierte Suspensoide“ nennen müßte.

§ 59. Übersicht der Stoffe, welche von mir und von meinen Mitarbeitern in verschiedenen kristalloiden und dispersoiden Zustandsformen der Materie erhalten wurden.

Um Ihnen zu zeigen, auf welcher experimentellen Grundlage meine physikalisch-chemische Theorie der dispersoiden Zustände der Materie ruht, und inwiefern meine Sätze über die Allgemeinheit dieser Zustände experimentell begründet sind, werde ich eine Übersicht der einzelnen Stoffe, welche von mir und meinen Schülern in verschiedenen kristalloiden und dispersoiden Zustandsformen erhalten worden sind, aufführen.

A. Tabellarische Übersicht

der Stoffe, welche von mir und meinen Mitarbeitern in den zwei Charakterformen des Kolloidzustandes (I. Kolloide Lösungen und II. Kolloide Niederschläge) und in verschiedenen Arten von Niederschlägen erhalten wurden.

1— 9 Grundstoffe: Cu, Ag, Au, Sb, Bi, S, Se, Te, J.
10— 11 Oxyde: H_2O, Fe_2O_3.
12— 17 Hydroxyde: K, Ba, Al, Si, Cr, Fe.
18— 28 Sulfide: Cu, Ag, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Mn.
29— 31 Hydrosulfide: Ca, Sr, Ba.
32— 34 Fluoride: Ca, Sr, Ba.
35— 55 Chloride: Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.
56— 67 Bromide: Li, Na, K, Rb, NH_4, Cu, Ag, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb.
68— 77 Jodide: Li, Na, K, Rb, NH_4, Cu, Ag, Ca, Zn, Pb
78 Cyanide: K
79— 85 Rhodanide: Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba, Mn.
86 Nitrite: K.
87— 94 Nitrate: Na, K, NH_4, Ag, Ca, Sr, Ba, Al.
95— 96 Chlorate: K, Pb.
97 Perchlorate: K.
98 Jodate: K.
99 Selenite: Na (Na_2SeO_3).
100—112 Sulfate: Na, K, NH_4, Cu, Ca, Sr, Ba, Ag, Cd, Al, Pb, Mn, Co.
113—119 Sulfite: Ba, Sr, Ca, Ag, Ni, Co, Mn.
120—122 Thiosulfate: Ba, Ag, Pb.
123—137 Phosphate: Na, K, NH_4, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni.
138—151 Phosphite (Metaphosphate): Na, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Al, Pb, Mn, Fe, Co, Ni.
152—164 Arsenite: K, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni.
165—177 Arsenate: Na, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni.
178—191 Carbonate: Rb, Cs, Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Co, Ni.
192—194 Borate: Ca, Sr, Ba.
195—202 Chromate: Li, K, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb.

203 Bichromate: K.
204—217 Molybdate: Na, NH_4, Cu, Ag, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Mn, Fe, Co, Ni.
218—230 Wolframate: Na, Cu, Ag, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Mn, Fe, Co, Ni.
231—243 Silikate: Na, Cu, Ag, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Mn, Fe, Co, Ni.
244—247 Fluorsilikate: Na, K, Ba, Pb.
248—258 Ferrocyanide: K, Ba, Sr, Ca, Ag, Pb, Ni, Co, Mn, Zn, Cd.
259—265 Ferricyanide: Ag, Pb (mit Zusatz von Ammoniak), Ni, Co, Mn, Zn, Cd.
266 Formiate: K.
267—274 Acetate: Na, K, NH_4, Ag, Cu, Ca, Sr, Ba.
275—278 Oxalate: Ag, Ca, Sr, Ba.
279—284 Tartrate: Ag, Ca, Sr, Ba, Na, K.
285—289 Citrate: Na, Ag, Ca, Sr, Ba.
290—305 Oleate: Na, K, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pt.
306 Stearate: Na.
307—316 Einige andere Stoffe: Kampher, Chininanhydrid, Salol, Terpentin, C_2H_5OH, $C_5H_{11}ONa$, Glyzerin, Gelatine, Agar, Zellulose.
317—325 Produkte der Solventolyse bei Erwärmung der Oleate folgender Metalle in aromatischen Kohlenwasserstoffen: Cu, Ag, Au, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pt.

B. Tabellarische Übersicht der Dispersionsmedien.

Wasser.
Alkohole der Fettreihe (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohole).
Aromatische Kohlenwasserstoffe.
Äthyläther.
Glyzerin.
Erythrit.
Äthylenglykol.
Azeton.
Chloroform.
Mischungen einiger der oben angegebenen Dispersionsmedien.
Flüssige Luft, geschmolzene KCNS und NaCl u. dgl.

Bemerkung: Die Mehrzahl der in dieser tabellarischen Übersicht angeführten Stoffe wurde von mir im Kolloidzustande während der zweiten Hälfte 1905—1908 erhalten (s. Koll.-Ztschr. **2**, 78 (1907); **2**, 277—278 (1908); **3**, 91 (1908); **4**, 133 (1909)); die übrigen Stoffe wurden von 1908—1916 und nur wenige nach 1916 erhalten.

Zu der soeben mitgeteilten tabellarischen Übersicht der Stoffe, welche von mir und meinen Mitarbeitern in verschiedenen Formen des kolloiden und des kristalloiden Zustands erhalten wurden, muß ich, meine Herren, einige Ergänzungen und Erläuterungen, ohne welche diese Übersicht wohl kaum in vollem Maße ihre eigentliche Rolle ausfüllen könnte, beifügen.

In der obigen Übersicht sind z. B. einige Stoffe angegeben, welche schon seit langer Zeit, lange bevor ich meine Arbeiten

ausgeführt habe, in kolloidem Zustande bekannt gewesen sind, unter anderem das kolloide Gold. Diese Stoffe habe ich in die Übersicht aus dem Grunde eingeschlossen, weil dieselben von mir mittels neuer Verfahren, wobei diese Verfahren im Sinne meiner physikalisch-chemischen Theorie des kolloiden Zustands von einigem Interesse sind, hergestellt wurden.

Ferner sind sehr viele von den in der Übersicht auftretenden Stoffen entweder durch verschiedene Spezialmethoden hergestellt worden, oder, wenn die Methoden auch im wesentlichen dieselben waren, sind sie mit der Anwendung verschiedener chemischer Reaktionen verknüpft gewesen.

Einige Beispiele werden Ihnen das oben Gesagte klar machen.

Kolloide Goldlösungen wurden von mir auf die folgende Weise erhalten: z. B. 1. durch Selbstreduktion von kieselsaurem Gold in wässerigem Medium; 2. durch Erwärmen und Abkühlen einer Goldchloridlösung in Glyzerin (wobei flüssige und bei niedrigen Temperaturen feste kolloide Goldlösungen erhalten wurden); 3. durch Erwärmen von Goldoleatlösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen; 4. durch Erwärmen einer kolloiden Goldoleatlösung in wässerigem Medium; 5. durch Einwirkung von Sonnenlicht auf einen kolloiden Niederschlag von Goldoleat (P. P. v. Weimarn und N. I. Morosow); das im letzten Falle erhaltene Präparat löst sich spontan in vielen organischen Lösungsmitteln, wobei es in einzelnen z. B. dem Chloroform bei relativ großen Konzentrationen eine hohe Beständigkeit zeigt; 6. durch mechanisches Zerkleinern von feinster Goldfolie mit Zusatz von Zucker nach meiner Methode (A. L. Stein, besonders S. Utzino, s. oben) usw. (s. oben und unten).

Natriumchlorid z. B. wurde in kolloidgelöstem Zustande auch nach mehreren Methoden hergestellt: 1. durch Eingießen einer schwachen methylalkoholischen (P. P. v. Weimarn und A. L. Stein) oder äthylalkoholischen (P. P. v. Weimarn) NaCl-Lösung in Äthyläther oder in ein Gemisch von Äther mit Amyl-, resp. Propylalkohol bei Zimmertemperatur oder bei niedrigen (z. B. —50°, —70° C) Temperaturen; 2. durch Abkühlen (P. P. v. Weimarn und J. B. Kahan) von alkoholisch-wässerigen Lösungen von Natriumchlorid, z. B. in flüssiger Luft (bis —80°, resp. —190° C); dabei wurden flüssige und feste kolloide Lösungen erhalten; 3. durch eine Reaktion zwischen Natriumoleat, welches in einem aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Zusatz von Oleinsäure ge-

löst wurde, und trockenem HCl-Gas; als Dispergator kann man, um die Stabilität zu erhöhen, Kautschuk anwenden (P. P. v. Weimarn und N. I. Morosow); 4. durch chemische Reaktionen in Amylalkohol bei niedrigen Temperaturen (P. P. v. Weimarn); 5. durch mechanisches Zerkleinern von NaCl-Kriställchen nach meiner Methode[1]) (A. L. Stein) usw.

Bariumsulfat z. B. wurde in seinen kolloiden Lösungen in Wasser (unter großem Überschusse von Bariumsalz), in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylalkoholen (mit verschiedenem Wassergehalt) erhalten.

Als Reaktionskomponenten wurden von mir verschiedene Verbindungen verwendet: Schwefelsäure, Sulfate von Mn, Co, Ni, Al, Fe, Cr, K, Na, NH_4, Rb, Cs, Cu, Zn, Cd, Bariumsalze der folgenden Säuren: Rhodanwasserstoffsäure, Essigsäure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorsäure, Salpetersäure, Milchsäure, Ameisensäure und schließlich Bariumhydroxyd.

Meine Herren! Es ist Ihnen gewiß vollkommen klar, daß in Abhängigkeit von den Darstellungsreaktionen des Bariumsulfats z. B. in wässerigem Alkohol die entstehenden dispersen Systeme dieses Stoffes nicht in allen Beziehungen gleiche Eigenschaften besitzen werden, z. B. sie werden nicht dieselbe Beständigkeit haben. Ebenfalls verändern sich die Eigenschaften eines dispersen Systems je nachdem die eine oder die andere der beiden Reaktionskomponenten (das Sulfat oder das Bariumsalz) im Dispersionsmedium im Überschuß vorhanden ist.

Die dispersen Systeme von $BaSO_4$, welche keine Überschüsse der Reaktionskomponenten enthalten, unterscheiden sich auch nach ihren Eigenschaften von den Systemen, welche einen Überschuß irgendeiner Komponente enthalten.

In allen Fällen, die wir jetzt besprechen, sind die Zusammensetzungen der Dispersionsmedien (wässeriger Alkohol + in demselben gelöste Salze) und die Zusammensetzungen der dispersen Phasen (disperse Teilchen von $BaSO_4$ + an denselben haftende Moleküle der überschüssigen Reaktionskomponente, des Reaktionsproduktes und des Dispersionsmediums) verschieden, und darum sind auch die Eigenschaften der dispersen Systeme verschieden.

---

[1]) Wie bereits erwähnt, muß man, um die kolloiden Lösungen stabil zu machen, Kautschuk anwenden; das gilt auch für den gegebenen Fall.

In der oben angeführten Übersicht der Stoffe steht, wie es Ihnen, meine Herren, aus dem soeben Mitgeteilten klar sein dürfte, hinter dem Symbol $BaSO_4$ eine weite Serie verschiedener disperser Systeme dieses Stoffes z. B. dispersoider $BaSO_4$-Lösungen von verschiedenen Eigenschaften.

Alkoholisch-wässerige kolloide $BaSO_4$-Lösungen können bei geeigneter Auswahl der Konzentrationen der Salzlösungen und bei großem Alkoholgehalte im Dispersionsmedium durch Abkühlen in flüssiger Luft auch in feste kolloide Lösungen umgewandelt werden.

Da die Mehrzahl der in der Übersicht aufgeführten Stoffe von mir in der Form von kolloiden Lösungen auch in alkoholisch-wässerigen Medien oder in Glyzerin erhalten wurden, so können alle diese Stoffe gleichfalls in feste kolloide Lösungen bei sehr niedrigen Temperaturen übergeführt werden.

Ferner ist Ihnen gewiß nicht entgangen, daß Metallchloride (z. B. $CuCl_2$) in aromatischen Kohlenwasserstoffen disperse Systeme mit dispersen Phasen verschiedener Zusammensetzung geben; z. B. für $CuCl_2$ in Benzol gibt es wenigstens sieben solcher verschiedener disperser Systeme.

Ebenso haben die kolloiden Lösungen von Stoffen, die gewöhnlich nicht solvatiert sind, eine solvatierte disperse Phase, wenn sie bei sehr niedrigen Temperaturen erhalten wurden z. B. $NaCl \cdot xH_2O$ usw.; wenn ein Überschuß von z. B. HCl, HBr in den Dispersionsmedien vorhanden ist, hat die kolloide Phase der Chloride (resp. Bromide) in aromatischen Kohlenwasserstoffen schon die folgende Zusammensetzung: $Fe_2Cl_6 \cdot xHCl \cdot yH_2O$ u. dgl.

Aus diesen Ergänzungen und Erläuterungen muß Ihnen klar sein, daß, obgleich in der tabellarischen Übersicht nur **325** Stoffe angegeben sind, diesen jedenfalls ein paar tausend disperser Systeme, welche sich voneinander nach den Zusammensetzungen ihrer Dispersionsmedien und nach ihren dispersen Phasen unterscheiden, entsprechen.

Nicht alle diese dispersen Systeme sind mit derselben Ausführlichkeit untersucht worden; in einzelnen Fällen habe ich sie bloß qualitativ, um mich nur von der Allgemeinheit der von mir ausgearbeiteten Methoden kolloider Synthese zu überzeugen, untersucht, doch sehr viele dieser Systeme wurden einer eingehenden quantitativen Untersuchung unterworfen. So habe ich z. B. mit besonderer Ausführlichkeit zahlreiche Barium-, Strontium- und

Calciumsalze, NaCl, $Al(OH)_3$, Se, S usw. untersucht; etwas weniger ausführlich Ag, Au, $Fe(OH)_3$, $Si(OH)_4$ usw.

Zusammen mit meinen Schülern und wissenschaftlichen Mitarbeitern (A. W. Alexejew, W. I. Anossow, J. B. Kahan, B. W. Malyschew, N. I. Morosow, A. L. Stein und A. M. Janek) habe ich eine ganze Reihe disperser Systeme einem eingehenden Studium unterworfen; einige Daten dieser Studien sind Ihnen, meine Herren, aus dem vorliegenden Vortrage bereits gut bekannt.

Ich hatte in den allgemeinen Plan meiner Arbeiten zusammen mit meinen Schülern die genaue quantitative Untersuchung noch einiger disperser Systeme aus den in der Übersicht angeführten eingeschlossen. Ich bin der Meinung, und ich bin es immer gewesen, daß ein Beginner auf dem Gebiete des dispersoidologischen Studiums am besten seine wissenschaftliche Tätigkeit mit einer eingehenden quantitativen Untersuchung der dispersoiden Synthese einer bestimmten Serie disperser Systeme anzufangen hat. Dabei wird er zweifellos mit den Haupterscheinungen der Dispersoidologie am besten vertraut. Leider ist mir die Ausführung meines Plans in vollem Maße nicht gelungen: schon nach dem Jahre 1914 war das wissenschafliche Arbeiten in Rußland mit einigen Schwierigkeiten verbunden; nach 1916 wurde es fast unmöglich. Die Ursachen, welche die Verwirklichung meiner Pläne in vollem Umfange verhinderten, konnten weder durch meinen Willen noch durch den Willen meiner Mitarbeiter beseitigt werden.

Übrigens, wenn es mir überhaupt nicht gelingen[1]) sollte, diesen Plan, wie ich ihn mir gedacht habe, zu verwirklichen, so zweifle ich gar nicht, daß er von anderen Forschern nicht nur in dem Umfange, wie ich es tun wollte, sondern in einem viel weiteren ausgeführt werden wird. Ich habe ja meine Wege so deutlich markiert, und die dispersoide Synthese bietet heutzutage keine großen Schwierigkeiten.

Es könnte Ihnen, meine Herren, aufgefallen sein, daß in der Übersicht, welche wir jetzt besprechen, einige Typen von Verbindungen wie z. B. Cyanate, Jodate, Perchlorate, nur durch einzelne Stoffe vertreten sind. Es wäre ganz irrtümlich, daraus zu schließen, daß andere Vertreter derselben Typen von Verbindungen

---

[1]) Dank der Gastfreundschaft, die mir in Japan erwiesen wurde, bin ich (1922) wieder in der Lage, meine unterbrochene wissenschaftliche Tätigkeit fortzusetzen.

von mir z. B. in dem Zustande kolloider Lösungen nicht erhalten werden könnten. Die Erklärung dieser Tatsache ist ganz einfach: ich habe es für überflüssig gehalten, Versuche mit anderen Vertretern desselben Typus von Verbindungen aufzustellen, denn ich war so fest überzeugt, sowohl aus theoretischen wie auch aus experimentellen Gründen, daß die Zustandsformen der Materie allgemein sind, daß mir eigentlich gar nichts daran lag, die lange Liste der Systeme, welche diese Allgemeinheit bestätigen, noch länger zu machen.

Meine Herren! Ich bin überzeugt, daß Ihnen aus der mitgeteilten Übersicht nebst allen Ergänzungen und Erläuterungen vollständig klar geworden ist, daß tatsächlich die verschiedensten Stoffe in den verschiedensten Dispersionsmedien geprüft worden sind; darum erlaube ich mir zu behaupten, daß meine Sätze über die Allgemeinheit der dispersoiden Zustände und meine „physikalisch-chemischen" Theorien dieser Zustände wirklich auf einer festen experimentellen Basis ruhen.

DRITTER TEIL.

Einiges aus der Geschichte der Dispersoidologie.

§ 60. Allgemeines.

Meine Herren! In diesem Teile meines vorliegenden Vortrags möchte ich etwas auf die Geschichte der Entwicklung der Ideen, welche ich bei der Darlegung meiner Untersuchungen auf dem Gebiete der Dispersoidologie erläutert habe, eingehen. Ferner habe ich die Absicht, hier in geschichtlicher Reihenfolge auf die experimentellen Untersuchungen, welche meinen Untersuchungen vorangegangen waren, hinzuweisen. Schließlich will ich Sie auch mit der Entwicklungsgeschichte meiner eigenen Untersuchungen bekannt machen.

Ich muß Sie aber, meine Herren, von vornherein darauf vorbereiten, daß ich in diesem geschichtlichen Teile meines Vortrags keinesfalls den Anspruch erhebe, die Geschichte der gesamten Dispersoidologie auch nur einigermaßen erschöpfend darzulegen. Die Aufgabe, die ich mir gestellt habe, ist viel bescheidener: ich will mich auf die geschichtliche Entwicklung nur ein-

zelner Ideen beschränken nämlich: 1. der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands, 2. der Idee von der Kristallinität oder Vektorialität der Materie und 3. der Ideen, welche die Lehre von den Kolloiden schließlich zu der allgemeinen Lehre von den dispersen Systemen (Wo. Ostwald) oder zu der Dispersoidologie (P. P. von Weimarn) entwickelten.

Von den speziellen, weniger allgemeinen Fragen, welche in den Bereich der Dispersoidologie gehören, werde ich mich nur mit der Entwicklungsgeschichte unserer Vorstellungen von der Struktur der gallertartigen Niederschläge und der Gallerten befassen.

Vor allen Dingen möchte ich dem Vorwurfe mangelnder Objektivität mir selber gegenüber entgehen; darum wird der historische Überblick meiner eigenen Untersuchungen nur am Ende dieses historischen Teiles meines Vortrags geboten; außerdem wird diese Übersicht hauptsächlich aus wörtlichen Übersetzungen einzelner Zitate aus meinen Vorträgen und Abhandlungen, welche seinerzeit in russischer Sprache veröffentlicht wurden, bestehen.

Bequemlichkeitshalber werde ich den vorliegenden Teil meines Vortrags in einzelne chronologische Perioden teilen und für jede Periode die Evolution der drei oben angeführten Grundideen einzeln verfolgen.

§ 61. Periode von Ende des XVIII. Jahrhunderts bis zu der Veröffentlichung der Arbeiten Thomas Grahams (1861).

Die Erscheinungen und die Vorgänge, welche später nach Th. Grahams Arbeiten als kolloid-chemische bezeichnet wurden, waren natürlich schon seit alters her bekannt. Ich will mich nicht in die Zeiten der Alchimisten hineinwagen und fange meine historische Übersicht mit dem Ende des XVIII. Jahrhunderts an.

Der glänzendste Vertreter der Anschauungen, welche gegen Ende des XVIII. und Anfang des XIX. Jahrhunderts in bezug auf die Systeme, die wir jetzt zu dem Gebiet der Dispersoidologie zählen, herrschten, war zweifellos Moritz Ludwig Frankenheim[1]).

---

[1]) Außer seinen zahlreichen Abhandlungen, welche in verschiedenen Monatsschriften z. B. den Annalen der Physik (Pogg. Annalen) erschienen, hat M. L. Frankenheim noch folgende Werke geschrieben: „De Crystallorum Cohaesione“ (1829), „Die Lehre von der Cohaesion“ (Breslau, 1835) und „System der Kristalle“ (Breslau, 1842). Das erstgenannte dieser Werke ist mir nicht gelungen aufzufinden.

Dieser hervorragende Naturforscher hat nicht nur das gesamte, zu seiner Zeit existierende experimentelle Material zusammengetragen, sondern er hat dieses Material auch durch eigene Untersuchungen reichlich ergänzt und mit äußerster Einfachheit und zugleich mit voller Deutlichkeit die herrschenden Anschauungen seiner Zeitperiode in bezug auf kolloid-amorphe Bildungen zum Ausdruck gebracht; dabei hat er diese Anschauungen mit großem Mut und einer Beharrlichkeit, welche nur in der tiefsten Überzeugung wurzeln konnte, gegen die Angriffe der Kritik, welche nach der Veröffentlichung der Schriften des Vaters der Lehre von der „Amorphie", Johann Nepomuk Fuchs (1833), diese Ideen öfters angefochten hat, zu verteidigen gewußt.

Ich werde Ihnen einige Zitate aus M. L. Frankenheims Werken anführen, und aus diesen Zitaten werden Sie ersehen, daß die Auffassungen über das Wesen kolloid-amorpher Bildungen, welche von der Mehrzahl der Gelehrten gegen Ende des XVIII. und Anfang des XIX. Jahrhunderts anerkannt wurden, auf folgende Grundideen zurückzuführen sind.

Die Systeme, welche heutzutage kolloide Lösungen genannt werden, wurden als feinste Suspensionen entweder von kleinsten Kriställchen oder von äußerst kleinen Tröpfchen betrachtet. Die Niederschläge, welche später die Benennung „amorpher" Niederschläge erhielten, die gallertartigen Systeme, die Gallerten und die Gläser wurden am Ende des XVIII. und im Anfang des XIX. Jahrhunderts als Systeme, welche aus äußerst feinen Kriställchen bestehen, aufgefaßt; bei Gallerten und gallertartigen Niederschlägen wurde angenommen, daß diese Kriställchen von einem flüssigen Medium durchtränkt waren.

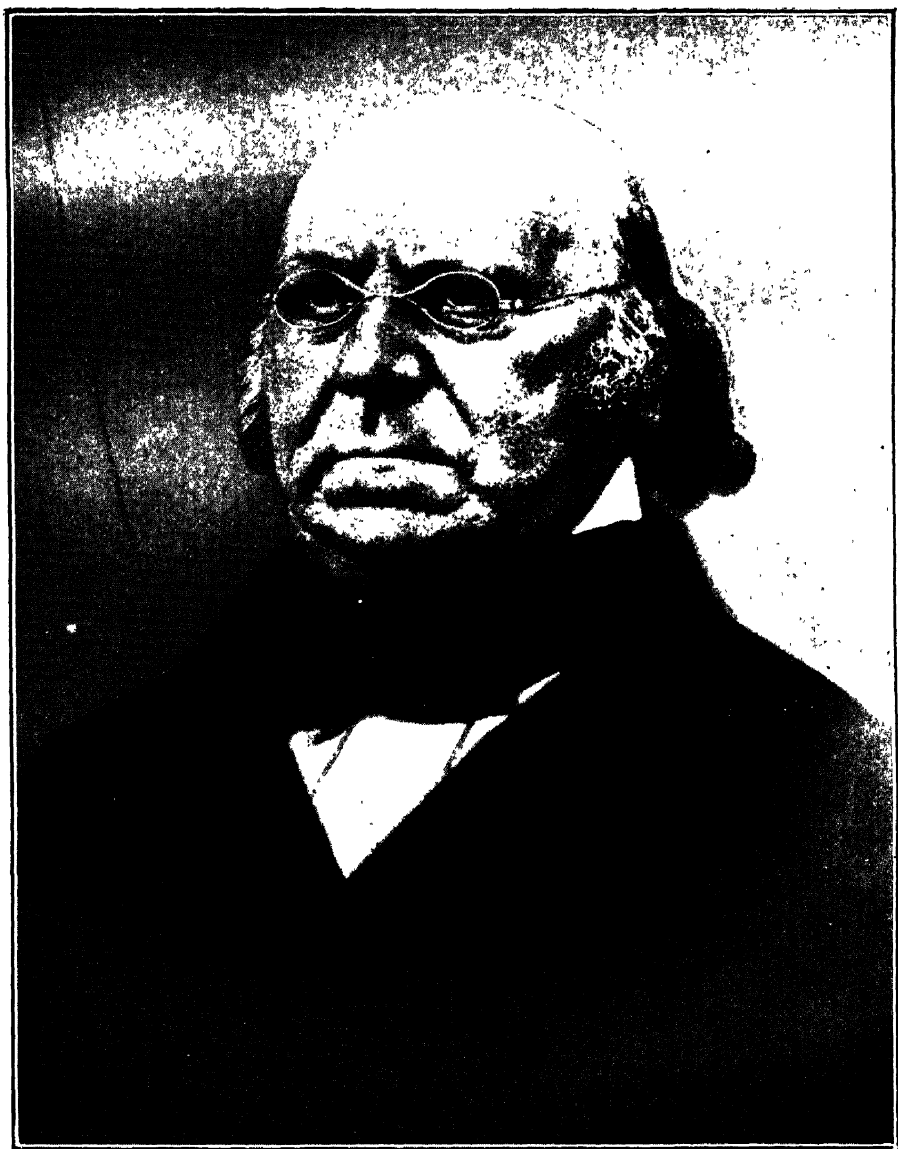
Die Erscheinungen, welche wir jetzt als Koagulation kolloider Lösungen infolge Erwärmung oder infolge eines Zusatzes von Salzen und anderer Soffe bezeichnen, waren M. L. Frankenheim, wie Sie sehen werden, wohl bekannt.

Es sollen nun einige Zitate aus M. L. Frankenheims Werken folgen[1]).

[1]) L. M. Frankenheim, „Lehre von der Cohäsion", 1835. S. meine historischen Abhandlungen: I. „Zur Geschichte meiner Vektorialitätstheorie der Materie", Kolloidchem. Beihefte **1**, 256—265 (1910), II. „Zur Geschichte der Kolloidchemie", Kolloidchem. Beihefte **11**, 65—74 (1912), wo zahlreiche Zitate aus den Schriften von M. L. Frankenheim aufgeführt sind.

Ich beginne mit seinen Anschauungen über die Systeme, welche wir heute wenigstens teilweise zu den kolloiden Lösungen rechnen.

„Ein solches Gemenge entsteht sehr häufig, bald indem man einen feinzerteilten festen Stoff mit einem flüssigen umrührt, bald indem man einen bisher physisch oder chemisch aufgelösten Stoff ausscheidet. Wenn man z. B. zwei schwache Baryt- und Schwefelsäureauflösungen zusammengießt, so entsteht an jedem Punkte, wo beide sich treffen, schwefelsaures Baryt als fester suspendierter Körper. Dieser ist so fein zerteilt, daß man seine einzelnen Kristalle nicht unterscheiden kann, und wenn die Lichtbrechung des aus der Lösung geschiedenen Stoffes nicht so sehr verschieden ist von derjenigen der Flüssigkeit, so wird die Durchsichtigkeit des Gemenges ebensowenig getrübt als die Reflexion eines Spiegels durch die Rauheit der Oberfläche, deren Politur durch ein Pulver hervorgebracht wird, das weit weniger fein ist als mehrere Niederschläge aus Auflösungen. Ist der ausgeschiedene Stoff gefärbt, so nimmt die Flüssigkeit eine scheinbar gleichförmige Färbung an und gibt uns ein Mittel an die Hand, die Stärke der Suspension zu schätzen, bis sie, nachdem alles ausgeschieden ist, ihre gewöhnliche Färbung oder ihre Farblosigkeit wieder erlangt hat. Die suspendierten Stoffe gehen auch gar nicht selten durchs Filtrum und sind für chemisch oder physisch aufgelöst gehalten worden. Viele Abweichungen in dem Gehalt der Auflösungen mögen auf solchen Mißgriffen beruhen, und wenn z. B. Wasser, das mit saurem weinsauren Kali geschüttelt wird, mehr davon aufzunehmen scheint, als wenn es in höherer Temperatur gesättigt und abgekühlt wird, so rührte dies unstreitig von einigen suspendierten Teilchen her." (Die Lehre von der Kohäsion, 226.)

„Einige Körper sind zu solchen Suspensionen sehr geneigt. Es sind dieselben, welche sich nur selten kristallinisch, sondern als Gallerte von der Konsistenz des Wachses bis zu der des Harzes ausscheiden. Ihre Teile sind so klein, daß man sie oft nicht mit dem stärksten Mikroskop einzeln erkennen kann, und ihre Prosaphie an das Flüssige ist wahrscheinlich stark. Dahin gehören Kieselerde und Kieselsalze, Kalk, Strontian, Eisen-, Kobalt- und Nickeloxyde, Schwefelverbindungen, mehrere organische Säuren wie Kleesäure, Schleimsäure, Quellsäure, die festen Öle, welche mit den flüssigen, in

M. L. Frankenheim.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN.

denen sie zum Teil suspendiert, zum Teil aufgelöst sind, unsere natürlichen und wahrscheinlich auch einen Teil unserer für chemisch rein gehaltenen Öle bilden, mehrere Metalloxyde, die in Ölen suspendiert sind. Viele Metalle verhalten sich ganz auf dieselbe Weise gegen das Quecksilber, von welchem sie sich schon durch Pressen, d. h. ein mit einigem Druck verbundenes Filtrieren, größtenteils trennen lassen und also darin nicht aufgelöst sind.

Zuweilen sind beide Gemengteile flüssig wie Öl und Wasser oder Quecksilber und Wasser oder Öl in der grauen Haut, die sich an der Oberfläche von feuchtem Quecksilber bildet. Hier liegen die Ursachen der Dickflüssigkeit und des Fadenziehens am Tage; in den meisten anderen Fällen rührt sie von ähnlichen Ursachen her. Das einzige Beispiel von einer wahren Dickflüssigkeit, die man nicht auf Beimengung reduzieren kann, bietet der Schwefel in einer gewissen, zwischen seinem Schmelz- und seinem Siedepunkte liegenden Temperatur dar. Oder sollte es auch hier nur ein Gemenge der beiden isomorphen Schwefelarten sein?" (Die Lehre von der Kohäsion, 229—230.)

„Die Wärme beschleunigt den Absatz in sehr vielen Fällen teils aus dem oben angegebenen Grunde, teils weil sie die Vergrößerung der Teile erleichtert. Das letzte nimmt man bei sehr vielen chemischen Präzipitaten wahr, die anfangs selbst mit der Lupe unsichtbar, wenn sie erwärmt werden, sich zu Flocken von merklicher Größe vereinigen. Vielleicht rührt dies davon her, daß in höheren Temperaturen die flüssige Schicht weniger stark an die festen Teile haftet und leichter von anderen Teilchen verdrängt wird, die sich nun an jene anlegen und durch Adhäsion festgehalten werden können.

Die Beschleunigung des Absatzes durch Wärme beobachtet man sehr deutlich bei den Niederschlägen von Kieselerde aus den Kieselerde-Alkalien, bei Zusammenbringen von schwefelsaurem Kalk und kohlensauren Alkalien, von Kalium-Eisenzyanür und Eisenoxyd. Das kohlensaure Kupfer, welches durch kohlensaures Kali und schwefelsaures Kupfer gebildet wird, geht nach J. Herschel ganz durchs Filtrum. Erwärmt man aber die Masse, so bildet sich ein Niederschlag. Dasselbe geschieht, wenn man einer neutralen Eisenoxydauflösung das Kali im Überschusse zusetzt. Eine gleiche Wirkung

der Wärme findet sich nach J. Berzelius bei dem quellsauren Kupfer und nach H. Rose bei der Auflösung von wasserfreiem schwefelsauren Ammoniak, dem man Baryt zusetzt. Ein Gemenge von Porzellanton und Wasser wird nach Girard in einer höheren Temperatur ebenfalls leichter zersetzt.

Unstreitig ist die Beimengung eines sehr feinzerteilten, selbst durch die gewöhnlichen Filtra gehenden Stoffes oft mit einer Auflösung verwechselt worden, und man glaubte in höherer Temperatur eine kleinere Menge aufgelöst, während es nur ein schon ausgeschiedener, aber noch suspendierter Körper war, der sich niedersenkte . . . ."

„Der Zusatz einer Flüssigkeit zu einem Gemenge beschleunigt zuweilen den Absatz, obgleich die Menge der suspendierten Flüssigkeit vergrößert wird, z. B. wenn man kohlensaures Kali zu dem in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali suspendierten kohlensauren Kupfer setzt. Weingeist und Kochsalz beschleunigen den Niederschlag von Eisenoxyd und Kaliumeisenzyanür. Ebenso wirkt Kochsalz in Kleesäure und salzsaurem Kali. Strontian gibt in konzentrierter Barytlösung Niederschläge, die erst später sichtbar werden; kommt Ammoniak hinzu, so werden sie es sogleich. Auch hier mag nicht selten der Niederschlag eines bisher unsichtbar suspendierten Stoffes für chemische Zersetzung gehalten sein." (Die Lehre von der Kohäsion, 228—229.)

Auf Grund dieser Zitate sind Sie, meine Herren, sicher zu der Überzeugung gekommen, daß die Anschauungen, welche gegen Ende des XVIII. und am Anfang des XIX. Jahrhunderts über die Systeme, die wir jetzt als kolloide Lösungen klassifizieren, herrschten, in vielen Fällen unseren gegenwärtigen Anschauungen sehr nahe kommen, und daß die Koagulationserscheinungen dieser Systeme bei Erwärmung und bei Zusatz von gewissen Stoffen zu der Zeit auch schon bekannt waren.

Wenn ich Ihnen gleich ein Zitat aus einem Werke M. L. Frankenheims anführe, in welchem die Charakteristik derjenigen „unkristallinischen" Stoffe gegeben wird, die laut eines bereits angeführten Zitates eine besondere Neigung besitzen, Systeme, die wir jetzt kolloide Lösungen nennen, zu ergeben, so wird Ihnen gewiß auffallen, daß diese Charakteristik der kolloiden Stoffe derjenigen nahekommt, welche noch ganz unlängst in vielen Lehrbüchern gegeben wurde.

„Die von mir als unkristallinisch bezeichneten Körper unterscheiden sich in dem ganzen Gange ihrer Bildung von den deutlich kristallinischen. Diese werden entweder zu einzelnen oder verbundenen Kristallen oder zu Haufen von Pulver, die man ebenfalls für Kristalle zu halten berechtigt ist, weil sie bei langsamer Bildung, sobald man mit dem Mikroskop ihre Gestalt erkennen kann, als Kristalle auftreten, und nur selten ist das Pulver zu einer dichten, scheinbar amorphen Masse verbunden. Die nicht kristallinischen dagegen senken sich gar nicht als Pulver nieder, sondern als eine ganz weiche Gallerte oder als zarte Flocken, die sich lange Zeit in der Auflösung halten und dann einen voluminösen Niederschlag bilden, der gleich anfangs eine gewisse Konsistenz hat, die mit dem Entweichen flüssiger Stoffe und mit der Zeit immer mehr zunimmt und statt des einer vollkommenen Flüssigkeit nahen Zustands allmählich die Konstistenz von Seifenwasser, Honig, Butter annehmen und entweder zu einer elastischen weichen Masse wie Gummi, Kautschuk und selbst Pfeifenton oder zu einer spröden hornähnlichen Masse werden, die zuletzt in ein wahres, mehr oder weniger hartes und sprödes Glas übergeht, wo keine Spur eines kristallinischen Gefüges weder durch die Polarisation des Lichtes noch durch Zerbrechen wahrgenommen werden kann. Ganz ähnliche Formen, aber gewöhnlich ohne diese Gradation in einer und derselben Substanz stellen sich bei der Sublimation ein.

Auch gegen die Wärme ist das Verhalten der eben beschriebenen Körper sehr verschieden von den kristallinischen. Wenn diese durch die zum Schmelzen nötige Erwärmung keine Veränderungen in ihren Bestandteilen erfahren, so ist der Übergang zwischen den festen und flüssigen Aggregatzuständen in der Regel so scharf als bei dem Eisen und den sich präzipitierenden Salzen. Von der Überschmelzung abgesehen ist der Schmelzpunkt konstant. Die unkristallinischen Körper dagegen haben bei ihrem Übergange dieselbe Stufenfolge, welche ich soeben bei ihrem Niederschlagen angegeben habe. Das spröde Glas wie der elastische Gummi werden weicher, gemein biegsamer und sinken endlich durch das gallertartige zum vollkommen flüssigen hinab. Wenn daher einige unkristallinische Körper nicht alle Stufen der Reihe durchlaufen, so rührt dieses wahrscheinlich von der niedrigen zu ihrer

Schmelzung nötigen Temperatur her, und man würde auch sie als Glas erlangen, wenn man über eine größere Kälte gebieten könnte. Auch bei vielen chemischen Prozessen z. B. im Lötrohr zeigt sich der Unterschied zwischen beiden Körperklassen. Die nicht kristallinischen Körper blähen sich oft lange, ehe sie schmelzen, zu einem voluminösen Schaume auf. Selten ist, daß ein kristallinischer Körper sich ebenso verhält; gewöhnlich zerfällt er in Pulver, wenn er vor seinem Schmelzpunkte zersetzt wird.

Eine andere Eigenschaft, welche allen diesen unkristallinischen Körpern zukommt, ist ihre Fähigkeit aneinander zu haften, ihre starke Adhäsion, ihre Schweißbarkeit. Solange nämlich die Körper in ihrem Bildungsprozeß eine gewisse Grenze nicht überschritten haben, also bei Auflösungen bei einem gewissen Grad von Trockenheit, bei der Bildung durch Wärme oberhalb einer gewissen Temperatur, können zwei homogene Individuen miteinander durch bloßes Aneinanderlegen mit Hilfe eines Druckes verbunden werden. Dieser Druck kann um so kleiner werden, je weiter sich die Konsistenz von der des Glases entfernt. Zwei Stücke Eis oder Salz vereinigen sich niemals zu einem Ganzen, wenn man sie nicht vorher schmilzt; zwei Stücke homogenes Glas, Gummi, Kautschuk usw. lassen sich bei einer angemessenen Abänderung der Temperatur so vereinigen, daß die Spur der früheren Begrenzung fast verschwindet." (Die Lehre von der Kohäsion, 387—389.)

Es wäre falsch, aus diesem Zitat den Schluß zu ziehen, daß M. L. Frankenheim die Stoffe, welche er als „unkristallinisch" bezeichnet, ihrem Wesen nach von den deutlich kristallinischen als verschieden aufgefaßt hat.

M. L. Frankenheim hat unter „unkristallinischen" Stoffen „kryptokristallinische Stoffe" gemeint, was aus dem folgenden Fragmente einer seiner Arbeiten deutlich hervorgeht:

„So bedeutend diese Unterschiede zwischen kristallinischen und nicht kristallinischen Substanzen auch sind, so werden sie doch durch jede Zwischenstufe vermittelt. Die Schweißbarkeit eines der charakteristischen Kennzeichen der unkristallinischen Körper, vielleicht der eigentliche Grund der übrigen erwähnten Erscheinungen, findet sich auch bei Stoffen, die oft in deutlichen Kristallen vorkommen. Platinstaub,

dessen Teile so klein sind, daß man sie mit dem Mikroskop nicht einzeln erkennt, wird bloß durch Druck zu einer dichten Masse; ebenso verhalten sich alle anderen Metalle in mehr oder weniger hoher Temperatur, alle kristallinischen Öle, mehrere weiche Salze.

Bei geschmeidigen Kristallen, die keine deutlichen Durchgänge haben, reicht bloßes Abschleifen der Oberfläche schon hin, um jedes Merkmal der Kristallisation zu zerstören. Aggregate von Individuen, die sich einzeln unserer Beobachtung entziehen, oder Kristallteile wie z. B. Bleijodürschüppchen, die einzeln wohl erkenntlich sind, aber sich unregelmäßig übereinanderhäufen und aneinander haften, bilden dem Anscheine nach amorphe Massen. Indessen würden sich diese Körper wahrscheinlich immer noch durch ihr Verhalten in höherer Temperatur von den unkristallinischen unterscheiden. Feine Gemenge von Kristallen mit einem heterogenen Stoff verhalten sich ihnen aber ganz gleich. Gehärteter Stahl, ein Gemenge von Eisenkörnern und Kohleneisen, ist in allen seinen Eigenschaften, die Polarisation ausgenommen, ein Glas. In höherer Temperatur erweicht er und geht in den Zustand der vollständigen Flüssigkeit allmählich über. Ebenso verhalten sich mehrere nicht chemische Metallegierungen, und wahrscheinlich ist es ein allgemeines Gesetz, daß in Gemischen, die aus einer großen Anzahl feinverteilter Individuen von verschiedener Beschaffenheit bestehen, der Schmelzpunkt nie plötzlich eintritt. Denn zuerst wird der schmelzbarere Bestandteil flüssig, im Stahl z. B. das Kohleneisen, und nun werden die einzelnen Eisenteile beweglich, und diese Beweglichkeit nimmt mit dem Fortschreiten der Temperatur zu, indem immer größere Mengen Eisens in die schon flüssigen Bestandteile aufgelöst werden, bis die ganze Masse flüssig geworden ist. Daß aber die Liquefaktion eines Bestandteiles das Zerfallen des Ganzen nicht notwendig zur Folge hat, zeigt die Konsistenz der Amalgame, die großenteils aus festen Stoffen bestehen, der Tone, die, wenn sie recht fein sind, trotz des in ihren Zwischenräumen befindlichen flüssigen Wassers sogar in gewöhnlicher Temperatur sehr konsistent, oft elastisch biegsam sind, und andere Erscheinungen mehr.

Es ist also möglich, daß die scheinbar ganz unkristallinischen Gläser dennoch Aggregate feinzerteilter Kristalle

sind, die bald aneinandergeschweißt, bald durch heterogenen, als Mörtel dienenden Stoff verbunden sind. Sind die Teile sehr fein, so ist die Durchsichtigkeit ebensowenig getrübt als durch die Rauhigkeiten des polierten Glases, und in allen übrigen Beziehungen verhalten sie sich ebenfalls wie amorphe Körper. Mangel an kristallinischer Bildung ist also kein Beweis von Amorphie der kleinen Teile.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß die meisten der für amorph gehaltenen Körper nur diesem Umstande die Abwesenheit eines kristallinischen Gefüges verdanken. Aus einer jeden der oben bezeichneten Stufen geht oft ein scheinbar amorpher Körper in deutliche Kristalle über. Aus der Konsistenz von Gummi oder Gallert z. B. werden kristallinisch die Präzipitate von Kieselerden, essigsaures Glycium und Titan, vanadinsaurer, phosphorsaurer, honigsteinsaurer, flußsaurer Kalk, boraxsaures Lithion, flußsaurer Titan, mehrere unterphosphorigsaure, apfelsaure, honigsteinsaure Salze, Fluoboron-Kalium und -Baryum u. v. a. Daß es eine Amorphie in der Natur gebe, kann also nicht bewiesen werden, freilich kann man auch durch bloße Beobachtung nicht das Gegenteil erweisen; allein, wenn man die sämtlichen Eigenschaften der flüssigen und festen Körper, auch die in dem folgenden Abschnitt zu betrachtenden, berücksichtigt, wenn man ferner bedenkt, daß alle Eigenschaften, welche bei Körpern, die man als charakteristisch amorphe anzusehen pflegt, auch zuweilen bei entschieden kristallinischen vorkommen, und daß man die scheinbare Abweichung zwischen amorphen und kristallinischen vollkommen auf äußere Umstände zurückführen kann, so wird man es für sehr wahrscheinlich halten müssen, daß alle festen Körper in ihren kleinen Bestandteilen, welche jedoch noch sehr viele Atome enthalten können, normale oder abnormale Kristalle sind.

Fuchs in München hat nachgewiesen, daß sämtliche kieselige Mineralien entweder aus reinem Quarz oder Opal oder aus einem Gemenge von beiden bestehen. Der Quarz ist deutlich kristallinisch, der Opal dagegen zeigt keine Spur von Struktur. Er ist scheinbar amorph und unterscheidet sich von dem Quarz durch die geringe Kraft, mit der er den Auflösungsmitteln widersteht, und das etwas kleinere spezifische Gewicht.

Ebenso verhält sich nach Fuchs das Schwefelantimon, das geschmolzen und langsam abgekühlt dem Antimonglanze gleicht und deutlich kristallinisch ist, dagegen schnell abgekühlt als Kermes zu einem Glase mit muscheligem Bruche wird. Die Härte ist dann größer, als die natürliche auf den Durchgängen ist (siehe Kristallkunde, § 93), und sein spezifisches Gewicht kleiner, statt 4,7 nur 4,15. Wie Opal zum Quarz verhält sich ferner der mineralische Moor zum Zinnober. Er unterscheidet sich von ihm durch die Färbung des Pulvers und durch die Abwesenheit jeden Anscheines von Struktur. Man könnte diesen noch das gewöhnliche Glas beifügen, das ebenfalls schnell abgekühlt keine Spur eines kristallinischen Gefüges hat, langsam gekühlt dagegen kristallinisch wird und, wenn es gefärbt wird, einige Unterschiede in seiner Färbung zeigt.

Nach Fuchs' Meinung sind es immer zwei ihren elementaren Bestandteilen nach gleiche, aber isomere Bildungen wie Aragonit und Kalkspat nur mit dem Unterschiede, daß hier eine von beiden amorph ist. Fuchs wirft dann die Fragen auf, ob die Kräfte in den amorphen Körpern mehr im Gleichgewicht seien wie in den kristallisierten; ob die Expansivkraft ein Übergewicht über die attraktive habe; ob die Wärme in den amorphen inniger und in größerer Menge gebunden sei; ob die Materie den Raum in den amorphen stetig fülle, in den kristallinischen dagegen nicht.

Wir halten alle diese Körper für Aggregate vieler Kristalle, für erstarrte Gallerte und erklären uns das geringe spezifische Gewicht und die Leichtigkeit der Auflösung durch die Anwesenheit von Poren, die bei dem Opal infolge seiner Bildung aus einer Gallerte ebensowenig fehlen können als bei dem gebrannten Ton, und in welche das Auflösungsmittel leichter eindringt als in die kompakte Quarzmasse, so fein sie auch zerrieben sein mag, denn durch mechanische Prozesse erlangt man niemals eine Zerteilung, die der auf chemischem Wege erlangten gleichkommt. Auch im Eisen findet sich infolge der Bearbeitung eine sehr verschiedene Angreifbarkeit durch Säuren vor. Indessen will ich die Möglichkeit einer Dimorphie des scheinbar glasartigen und des deutlich kristallinischen Zustandes bei den erwähnten Körpern nicht bestreiten, obgleich man hier wie bei allen neuentdeckten Naturphänomen

etwas zu weit zu gehen scheint, indem man Isomerien annimmt, wo eine durch die Bereitungsart gerechtfertigte Abänderung der Textur zur Erklärung hinreicht." (Die Lehre von der Kohäsion, 389—392.)

Jetzt will ich Sie mit M. L. Frankenheims Anschauungen über die Gallerten und die gallertartigen Membranen bekannt machen. Dieser Forscher hat bereits im Jahre 1835 geschrieben:

„Der Gips, der aus einer verdünnten Lösung von salzsaurem Kalk durch Schwefelsäure gefällt wird, besteht unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln. Aus einer konzentrierten Lösung gefällt, ist der Gips so verfilzt und mit Flüssigkeit durchzogen, daß er sich wie eine halbflüssige Masse verhält.

Wachs und alle Arten Fett oder Fettsäuren und Harze sind Gemenge eines flüssigen Teils und mikroskopischer Kristalle, die aber als Körper von fast gleichem spezifischen Gewichte und starker Flächenanziehung nur schwer voneinander zu trennen sind; jedoch sind die Kristalle oft zu erkennen, wenn man einen Tropfen recht dünn auf eine Glasscheibe streicht und mit einer passenden Flüssigkeit anrührt. Eine ähnliche Verbindung, nur daß sich die Kristalle nicht nachweisen lassen, sind Seife und Kautschuk, der diesem Gefüge seine Elastizität verdankt. In diesen halbflüssigen Körpern befinden sich die flüssigen Teile, welche durch den festen Bestandteil fein verteilt und vor Störungen geschützt sind, in einer zur Überschmelzung sehr günstigen Lage, so daß sie auch unter ihrem Schmelzpunkte lange flüssig bleiben und das Ganze in einem plastischen Zustande erhalten können. Wenn die Erkaltung fortdauert, so erstarren zwar die flüssigen Teile, da dieses aber an den vielen voneinander isolierten Stellen nur allmählich und in weit längeren Zeiträumen eintritt, als es bei einer stetigen Flüssigkeit der Fall sein würde, so wird auch die Erstarrung des ganzen Körpers über einen größeren Zeitraum verteilt werden. Dieser Übergang wird noch durch den Umstand verzögert, daß in allen diesen Körpern ein Teil des flüssigen Bestandteils in dem festen auflöslich ist. Bei einer gewissen Temperatur ist alles flüssig. Sowie diese fällt, scheidet sich ein Teil der gelösten Stoffe aus, und dieses dauert stetig fort, solange noch ein Teil flüssig ist. Der Körper hat also in dem langen Zwischenraum der Temperaturen, wo alles fest und wo alles flüssig ist, alle Eigen-

schaften, die man halbflüssigen Stoffen zuschreibt. Aber er verdankt diese nicht einem homogenen Gefüge, sondern bloß der Mengung von Stoffen, von denen ein jeder einen ebenso scharfen Übergang zwischen den Aggregatzuständen hat wie Wasser, Schwefel oder Zink. Ist die Masse endlich erstarrt, so wird sie wie fast alle Gemenge, gröbere wie feinere, sehr spröde und ohne erkennbare Zeichen von Kristallisation. Sind die Gemengteile sehr fein, so kann sie ebenso vollkommen durchsichtig sein und aus demselben Grunde, wie eine gut polierte Oberfläche das Licht regelmäßig reflektiert und bricht. Je gröber die Teile sind und je verschiedener ihre Licht brechungskraft, desto geringer ist die Durchsichtigkeit; in der Regel sind daher Körper dieser Art trübe und selbst ganz undurchsichtig, obgleich die Bestandteile für sich vollkommen wasserhell sind.

So hat's bei vielen Metallegierungen, bei Harz, Wachs, Gummi, einigen Zuckerarten, denen man auch die Glasarten zuzählen kann, welche nach neueren Beobachtungen ebenfalls Gemenge von Kieselerde mit mehreren Silikaten sind.

Es gibt zwar halbflüssige Körper, bei denen diese Erklärung nicht zulässig zu sein scheint, weil ihre chemische Zusammensetzung ganz homogen ist. Aber auch diese sind ein Gemisch zweier oder mehrerer heterogener, wenn auch elementar gleich zusammengesetzter Stoffe, die in einer Verwandlung begriffen sind, deren Endpunkte die Bildung eines homogenen Stoffes sind." (Annalen der Physik [Pogg. Ann.] **111** (1860).)

Über organische Membranen äußert sich M. L. Frankenheim wie folgt:

„Die organischen Membranen habe ich hier und in der Diffusion der Gase ganz als poröse Körper betrachtet, obgleich das Mikroskop keine Kanäle nachweist und die meisten Physiologen die Membranen für ein stetiges Ganze halten, durch welches eine Flüssigkeit nur deshalb zu dringen scheint, weil sie sich mit ihnen verbindet und auf der anderen Seite durch einen Lebensprozeß abgeschieden wird, ungefähr wie bei der galvanischen Zersetzung die an den zwei Polen voneinander getrennt auftretenden Bestandteile des Wassers. Die Physiologen bedienen sich ihrer vitalen Kräfte wie die Physiker gewöhnlich der Elektrizität, um die Grenze ihrer Erklärungs-

versuche zu bezeichnen. Die Erscheinungen bei den Membranen enthalten nichts Rätselhaftes. Sie sind identisch mit denen bei dem Gips, wo unter dem Mikroskop ebensowenig Kanäle sichtbar sind wie bei den Membranen, obgleich sein Volumen, das dem des wasserhaltigen Gipses gleich ist, und andere Eigenschaften keinen Zweifel an dem Dasein von Poren übrig lassen; auch verhält sich der Gips ganz wie eine feine Spalte im Glase, wo die Öffnung augenscheinlich ist. Man kann daher auch bei den organischen Membranen nicht an einer ähnlichen Wirkung zweifeln. Übrigens sind alle organischen Körper selbst nach dem Tode überall mit Kanälen durchzogen, und im Leben, wo die Kanalwände noch kleiner sind, ist die Wirksamkeit der Kanäle noch größer als im Tode. Die hohe Bedeutung der Diffusion für eine große Menge organischer Prozesse, für alle Sekretionen verdiente wohl mit mehr Umsicht verfolgt zu werden, als es Dutrochat getan hat." (Die Lehre vor den Kohäsion, 233—234.)

„Zu den porösen Körpern gehören alle Produkte der organischen Welt, welche die Funktion eines Organs versehen haben. In den lebenden Tieren oder Pflanzen bestehen sämtliche aktive Teile, die Säfte sowohl als ihre Gefäße, in einem innigen Gemenge von Festem und Flüssigem. Nach dem Tode suchen zwar beide sich zu trennen, und man kann den flüssigen Bestandteil durch verschiedene Mittel beinahe gänzlich vertreiben, aber die Stellen, die er eingenommen hat, bleiben als Poren zurück, deren Größen wie die im Schiefer und Gips außer dem Bereiche unserer Mikroskope liegen. Bei keinem einzigen dieser organischen Körper hat man eine Spur von Kristallisation finden können, dagegen gewöhnlich eine abnorme, die Polarisation des Lichtes hervorbringende Struktur. Indessen ist man ebensowenig berechtigt, aus diesem Grunde, das Dasein von kristallinischer Bildung in den Körpern, die früher einen Teil eines lebenden Organismus ausmachten, zu leugnen, als bei dem Gips oder dem dichten Kalkstein. Aus dem Organismus ausgeschiedene Substanzen finden sich dagegen sehr häufig in deutlichen Kristallen vor; sie mögen ganz aus dem Körper entfernt oder in einer seiner Höhlungen abgelagert sein. Die Gallen- und andere Steine bei den Tieren, eine Menge von festen Substanzen, die in den Zellgeweben von Pflanzen und Tieren, selbst in der Nervensubstanz ab-

gelagert sind, bestehen aus deutlichen Kristallen. Ja vielleicht läßt sich mit hinlänglich scharfen Mikroskopen alles Feste, welches in dem Organismus seine Bildung vollendet hat, als Kristall erkennen, indem die wahrscheinlich sehr langsame Bildung dieser Stoffe das Kristallinische befördert." (Die Lehre von der Kohäsion, 384—385.)

Auch die folgenden Worte M. L. Frankenheims (1835) sind von Interesse:

„Man darf daher wohl die Vermutung aufstellen, daß alle Körper nur dann im Gleichgewichte sind, wenn sie aus Kristallen bestehen, und daß sie sich diesem Zustande zu nähern suchen, wenn die Teile sich unregelmäßig berühren oder abnorm sind." (Die Lehre von der Kohäsion, 403.)

Wenn in den oben angeführten Zitaten sich M. L. Frankenheim vielleicht etwas vorsichtig ausdrückt, z. B.:

„. . . . so wird man es für sehr wahrscheinlich halten müssen, daß alle festen Körper in ihren kleinen Bestandteilen, welche jedoch noch sehr viele Atome enthalten können, normale oder abnormale Kristalle sind,"

oder:

„Ja, vielleicht läßt sich mit hinlänglich scharfen Mikroskopen alles Feste, welches in dem Organismus seine Bildung vollendet hat, als Kristall erkennen, indem die wahrscheinlich sehr langsame Bildung dieser Stoffe das Kristallinische befördert,"

so schreibt er in seinen späteren Werken ganz unzweideutig:

„Man darf, wenn man die Erscheinungen der Kristallbildung in ihrer Gesamtheit vor den Augen hat im großen wie unter dem Mikroskop, kühn behaupten, daß wahre Amorphie nicht existiert." (M. L. Frankenheim, „System der Kristalle", Breslau 1842),

oder:

„In strengem Sinn genommen gibt es keine anderen amorphen[1]) Körper als die flüssigen und gasförmigen; alle starren Körper sind auch kristallinisch." (Frankenheim, Annalen der Physik [Pogg. Ann.] **72**, 177 (1847).)

---

[1]) Aus diesen Worten M. L. Frankenheims kann man deutlich ersehen, daß auch er die Amorphie anerkannte, jedoch nur für den flüssigen und den gasförmigen Zustand.

Ich glaube, daß die angeführten Zitate aus M. L. Frankenheims Schriften Ihnen, meine Herren, genügen dürften, um sich einen klaren Begriff von den Anschauungen zu machen, welche am Ende des XVIII. und am Anfang des XIX. Jahrhunderts über die Bildungen, die man später kolloide genannt hat, herrschten.

In dieser Zeit wurden alle festen Stoffe in zwei Klassen, „deutlich kristallinische" und „kryptokristallinische" oder einfach „unkristallinische" eingeteilt. Die letztgenannten Stoffe unterscheiden sich von den „deutlich kristallinischen" durch folgende Eigenschaften:

Sie haben eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von feinen Dispersionen, welche ebenso klar wie homogene Flüssigkeiten zu sein scheinen, und können, ohne sich zu verändern, filtriert werden. Diese feinen Suspensionen scheiden zuweilen infolge Erwärmung oder infolge eines Zusatzes von Salzen oder überhaupt von anderen Stoffen den suspendierten Teil aus.

Aus feinen Suspensionen und auch überhaupt bei ihrem Niederschlagen scheiden sich diese „unkristallinischen Stoffe" nicht in pulverartiger Form, sondern in der Form einer „ganz weichen Gallerte" oder als „zarte Flocken" aus, welche längere Zeit in der Flüssigkeit hängen bleiben, worauf sie einen voluminösen Niederschlag bilden, usw.

Die obige Subdivision in „kristallinische" und „unkristallinische" Stoffe ist aber keine scharfe gewesen, und zwischen den „deutlich kristallinischen" und den „unkristallinischen" Stoffen befanden sich Stoffe, welche „Zwischenstufen" bildeten.

Man beachte nun, daß M. L. Frankenheim die folgenden Worte geschrieben hat:

> „Die Geschwindigkeit, mit welcher der Stoff sich ausscheidet, übt insofern einen beträchtlichen Einfluß aus, als bei schnellem Abdampfen oder Erkalten die Kristallisation von mehreren Punkten ausgeht, deren Anzahl noch durch die Bewegung innerhalb der schnell veränderten Flüssigkeit vermehrt wird. Die Individuen werden kleiner und die Komplexe vielleicht ausgedehnter . . . . ." (Ann. d. Physik [Pogg. Ann.] **111** (1860).)
>
> „Die einzelnen Kristalle unterscheiden sich nach Gestalt und Größe. Die Gestalt hängt teils von der Kristallform ab, teils von Nebenumständen, welche dieser oder jener Seite eines wachsenden Kristalls mehr Stoff zuführen. Die Größe

ist dagegen von der Kristallform ganz unabhängig, sondern bloß an die Beschaffenheit der Umstände, unter denen der Kristall sich bildet, und an die absoluten Kohäsionserscheinungen des kristallisierenden Stoffes gebunden.

Durch nichts wird unter sonst gleichen Umständen die Entstehung einzelner Kristalle mehr begünstigt als durch eine Verminderung der Orte, wo sich der erstarrende Körper ansetzen kann. Statt einzelne Kristalle entstehen Kristallhaufen, wenn sich an vielen Orten Kristallisationszentra bilden. Durch das Zusammengießen zweier Flüssigkeiten erlangt man daher in der Regel nur kleine Kristalle. Denn an jedem Punkte, wo die kleinen sich kreuzenden Strömungen z. B. von Barytlösung und Schwefelsäure sich treffen, entsteht fester schwefelsaurer Baryt, der nirgends eine bedeutende Größe erreichen kann. Nur wo die Bildung des festen Körpers sehr langsam vonstatten geht, wird der Niederschlag gröber. Weinsäure und Kalilösung z. B. geben einen Niederschlag, der um so kristallinischer ist, je langsamer er entsteht (H. Rose).

Auch die Sublimation ist der Bildung großer Kristalle selten günstig, weil es der Ansatzpunkte viele gibt, und kalte Luftströme den Dampf schnell abkühlen. Die Individuen sind dann gewöhnlich so klein, daß man sie nicht einmal mit dem Mikroskope erkennen kann. Wo diese Hindernisse fehlen z. B. in Hochöfen, werden durch Sublimation oft schöne Kristalle gebildet.

Am sichersten erlangt man größere Kristalle aus langsam verdampfenden oder sich abkühlenden Auflösungen oder bei sehr langsamen chemischen Prozessen. Auf diesem Wege hat man Metalloxyde und andere fast unlösliche Substanzen, die sich sonst nur in einem zarten Pulver bilden, als deutliche Kristalle erlangt z. B. Kupfer-, Blei-, Kobalt-, Zinnoxyd; kohlensaurer Kalk und selbst Metalle bilden sich unter solchen Umständen zuweilen in ziemlich große, kristallinische oder in blechartige, knollige Massen, wobei der Galvanismus insofern günstig wirkt, als er die Zahl der Ansatzpunkte sehr vermindert. Nur muß die Flüssigkeit rein und unbewegt sein. In bewegten Flüssigkeiten fallen kleine Kristalle auf die größeren und bleiben unregelmäßig daran haften. Wenn feste Körper darin schwimmen, so bieten sich diese den Kri-

stallen eben sowohl als Ansatzpunkte dar wie das Gefäß selbst; die Kristalle werden zahlreich und klein. Wall sagt (Manchest. Mém. 1785, II, 419), daß ein erbsengroßes Stück Harz, in eine Salzsolenpfanne gebracht, hinreicht, um das Salz feinkörnig zu machen; bei einem walnußgroßen Stücke würde sich gar nichts mehr niederschlagen.

So fein aber auch in allen diesen Fällen der Niederschlag sein mag, unter dem Mikroskop zeigt er sich, sobald die Teile einzeln sichtbar werden, als ein Aggregat von Kristallen, die sich von den unter den günstigsten Umständen gebildeten nur durch ihre Größe unterscheiden; niemals haben sie rundliche Formen. Selbst die Haut, mit der sich Kalkwasser auf seiner Oberfläche bedeckt, besteht nach Leeuwenhoek aus einem Aggregat von Kristallen." (Die Lehre von der Kohäsion, 367—368.)

Ferner beachte man, daß M. L. Frankenheim die „unkristallinischen" Stoffe als aus feinsten, normal oder abnorm gebildeten Kriställchen bestehend betrachtete; es tritt daraus deutlich hervor, daß diese „Zwischenstufen" Systeme waren, welche aus Kristallen von mittlerer Größe zwischen den Größen der Kristalle „deutlich kristallinischer" und „unkristallinischer" Stoffe bestanden.

Es wird Ihnen, meine Herren, klar geworden sein, daß noch im Jahre 1835 die Anschauungen M. L. Frankenheims über die Systeme, die wir jetzt als kolloide bezeichnen, in vielen Hinsichten unseren jetzigen Anschauungen ziemlich nahe standen.

Oben habe ich Ihnen bereits gesagt, daß diese Ansichten nicht nur von M. L. Frankenheim allein, sondern auch von der Mehrzahl seiner Zeitgenossen aufrechterhalten wurden, nur ist M. L. Frankenheim der talentvollste Vertreter seiner Epoche gewesen. Die übrigen Forscher der ersten Hälfte des XIX. Jahrhunderts sind entweder Adepten derselben Anschauungen gewesen, nur haben sie diese in einer weniger allgemeinen Form zum Ausdruck gebracht, oder die Ideen dieser Forscher standen an Schärfe und Einfachheit der Wiedergabe den Ideen M. L. Frankenheims weit nach; nur wenige dieser Gelehrten sind tiefer in die Analyse der oben angegebenen „feinen Suspensionen", die wir jetzt kolloide Lösungen nennen, als M. L. Frankenheim eingedrungen.

So haben z. B. B. J. Richter (1802) und M. Faraday (1857) die Systeme, die wir jetzt kolloide Goldlösungen nennen, als feine Suspensionen kleinster Teilchen normalen Goldes angesehen.

Später hat C. von Nägeli (1858) seine sogenannte „Mizellarhypothese" der Struktur von Gallerten und organischen Membranen, welche im wesentlichen mit M. L. Frankenheims Anschauungen identisch war, ausgearbeitet.

Aus folgendem Zitat[1]) können Sie, meine Herren, sich selber davon überzeugen, daß sich die Mizellarhypothese von Nägeli[2]) von den Anschauungen M. L. Frankenheims im wesentlichen kaum unterscheidet.

> „Die Moleküle[3]) gruppieren sich zu kleinen, jedoch mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Kristallen, die wir Mizellen nennen wollen."

So schreibt Nägeli; und wenn man die Ausdrücke „Mizellen", „Mizellenverbände" u. dgl. durch die üblichen Ausdrücke: „Kristalle von mikroskopisch nicht erkennbaren Dimensionen", „Anhäufungen" solcher Kristalle u. dgl. ersetzt, so wird Nägelis Mizellarhypothese dem Wesen nach von M. L. Frankenheims Auffassungen wohl kaum zu unterscheiden sein.

Wenn ich sage, daß man diese beiden Auffassungen „dem Wesen nach voneinander nicht unterscheiden kann", so will ich damit nur sagen, daß beide Gelehrten — Frankenheim und Nägeli — die „organischen Gebilde" aus kleinen Kriställchen, deren Dimensionen außerhalb der Grenzen der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen, aufbauten; diese feinen Kriställchen hat Nägeli Mizellen genannt; Frankenheim hat es nicht für nötig gehalten, denselben eine besondere Benennung zuzuteilen und zwar aus dem Grunde, weil seine Auffassung der Kristallisationserscheinungen unvergleichlich tiefer und weitreichender als Nägelis Auffassung war.

Nägeli hat die Anwendung seiner Mizellarhypothese auf „organisierte Stoffe" beschränkt, wobei er diese letzteren von den übrigen Stoffen scharf abgesondert hat.

> „Die wichtigste Eigenschaft" — schreibt Nägeli[4]) —, „in der die Lösungen sich verschieden zeigen, besteht in der mole-

[1]) Dieses Zitat ist einer Arbeit C. von Nägelis, welche im Jahre 1877, also schon nachdem die Arbeiten von Th. Graham bekannt wurden, erschien, entnommen; doch hat Nägeli ähnliche Anschauungen bereits im Jahre 1858 über die Struktur der Stärkekörner und der Zellmembranen geäußert.

[2]) Zitiert nach N. Gaidukows Abhandlung: Koll.-Zeitschr. 6, 260—268 (1910), da ich die Originalwerke von Nägeli augenblicklich nicht zur Hand habe.

[3]) C. von Nägeli und Schwendener, Das Mikroskop. 422 (1877).

[4]) Nägeli, Theorie der Gärung. 98 (1879).

kularen Konstitution. In dieser Beziehung gibt es zwei Klassen, einerseits die Lösungen von Salzen, Zucker usw., andererseits diejenigen der organisierten Stoffe (Eiweiß, Stärke, Zellulose). In den ersteren sind zwischen den Wasserteilchen die vereinzelten Moleküle, in den letzteren die vereinzelten Mizellen (kristallinische Molekülgruppen) verteilt."

Wenn M. L. Frankenheim die „kristallinischen" und die „unkristallinischen" Stoffe auch einzeln charakterisiert hat, so hat er es immer unter Vorbehalt getan, daß erstens die „unkristallinischen" Stoffe ebenso wie die „kristallinischen" aus Kristallen bestehen, nur sind die Dimensionen dieser Kristalle so minimal, daß man sie mittels eines Mikroskopes schon nicht mehr sehen kann, und zweitens, daß die „unkristallinischen" und die „kristallinischen" miteinander durch „Zwischenstufen" verbunden sind.

„Das Ganze mag amorph erscheinen," schreibt M. L. Frankenheim 1847 (l. c.), „aber dennoch bestehen die Gläser wie die Körper mit zusammengesetztem Gefüge und wie Fett und Harz aus kleinen, aber im Vergleich zu der Größe der Moleküle, wie die Atomentheorie sie verlangt, immer noch sehr großen kristallinischen Teilen." Und weiter:

„Die Eigenschaft der Körper mit faserigem, blättrigem und körnigem Gefüge stehen vollständig in Einklang mit ihrer Zusammensetzung aus Kristallen. Diese sind oft so deutlich, daß man sie mit bloßem Auge, öfter, daß man sie mit dem Mikroskope erkennen kann. Aber wo dieses auch nicht möglich ist, zeigt die Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denjenigen der Körper von gröberem Gefüge, daß alle diese Körper auf gleiche Weise gebildet sind.

Die Bestandteile sind aller Wahrscheinlichkeit nach sowohl da, wo sie zu einer größeren Masse vereinigt sind, als da, wo sie als Pulver isoliert bleiben, ausschließlich kristallinisch."

Es mögen noch zwei Zitate aus M. L. Frankenheims [1]) Werken folgen:

„Sogar homogene, zur Kristallisation sehr geneigte Körper pflegen, wenn sie geschmolzen und schnell abgekühlt werden, keine deutlichen Kristalle zu geben.

---

[1]) Die letzten Zitate und auch einige von den erstangeführten habe ich dem Buche O. Lehmanns, „Molekularphysik", Leipzig 1888, entnommen.

Tritt aber noch eine fremde Substanz hinzu, die sich zwischen die gleichartigen Teile des Hauptkörpers legt, so geht zuweilen jede Spur von Kristallisation verloren." . . . .

„Um einer Flüssigkeit den Charakter einer Gallerte zu verleihen, bedarf es nur einer kleinen Quantität eines fein verteilten, von der Flüssigkeit leicht benetzten, festen Stoffes von nahe gleichem spezifischem Gewicht, und je vollständiger diese letzten Bedingungen erfüllt werden, desto beständiger ist die Gallerte, und desto kleiner ist die zu ihrer Bildung notwendige Menge des festen Körpers."

Alle aus M. L. Frankenheims Werken angeführten Zitate (ich könnte noch viele ähnliche Zitate anführen) sprechen mit vollkommener Eindeutigkeit dafür, daß M. L. Frankenheim die Meinung aufrechterhalten hat, daß alle Bildungen, welche man später als amorphe, kolloide, als Gallerten, Membranen u. dgl. bezeichnet hat, aus feinsten Kriställchen eines einzigen oder mehrerer Stoffe, welche mikroskopisch unsichtbar sind, bestehen; diese in entsprechenden Fällen mit Flüssigkeiten durchtränkten Kriställchen bilden Flocken, faserige u. dgl. Strukturen.

M. L. Frankenheim hat zwischen den „organisierten" und den „unorganisierten" Stoffen keine scharfen Grenzen, wie es z. B. Nägeli getan hat, gezogen.

Da M. L. Frankenheim seine Ideen 20—25 Jahre früher (über die Kristallinität der organischen Membranen und ähnlicher Bildungen hat M. L. Frankenheim bereits im Jahre 1835 geschrieben) veröffentlicht hat als Nägeli und dabei in einer viel klareren und allgemeineren Form, als es Nägeli getan hat, so müßte von der historischen Gerechtigkeit verlangt werden, daß die Hypothese von der Kristallinität amorph-kolloider Bildungen mit dem Namen M. L. Frankenheims und nicht mit dem Namen C. von Nägelis, wie es viele auch in den neuesten Zeiten gemacht haben, verbunden sei. Ein Vierteljahrhundert ist eine genügend lange Zeitperiode, um M. L. Frankenheims Prioritätsrechte anzuerkennen.

Die Hypothese von der Kristallinität amorph-kolloider Bildungen ist also, meine Herren, am deutlichsten von M. L. Frankenheim ausgedrückt und auch gegen alle Angriffe verteidigt worden, viele Jahre früher, als die Arbeiten Nägelis erschienen; doch die Idee selbst ist ursprünglich noch am Ende des XVII. oder im Anfang des XIX. Jahrhunderts entstanden.

Bevor ich mich zur Schilderung der Geschichte des Sieges, welchen die Amorphiehypothese J. N. Fuchs' über Frankenheims Hypothese davongetragen hat, wende, muß ich noch über die Arbeiten des italienischen Gelehrten Francesco Selmi, welche sich auf die Systeme, die wir jetzt zu den kolloiden Lösungen zählen, beziehen, einige Worte sagen. Diese Arbeiten gehören den 40er (1842 u. folg.) Jahren des XIX. Jahrhunderts an, und sie haben mit Recht ihren Platz in der Geschichte der Dispersoidologie erworben.

Francesco Selmi[1]) hat die „feinen Suspensionen", deren Charakteristik in M. L. Frankenheims Auffassung ich Ihnen bereits mitgeteilt habe, näher untersucht. Selmi hat sich mit feinen Suspensionen sowohl von Schwefel, Berlinerblau, Silberchlorid, Quecksilberjodid, basischem gelatinösem Didymnitrat wie auch von Kasein-, Albumin-Lösungen u. dgl. befaßt. Diese feinen Suspensionen hat er „Pseudolösungen" oder „unechte Lösungen" genannt; er hat die koagulierende Wirkung vieler Salze u. dgl. auf diese „Pseudosolutionen" untersucht und hat sich die Aufgabe gestellt, die Unterschiede zwischen denselben und den wahren Lösungen genauer festzustellen.

Obgleich man die Untersuchungen Francesco Selmis zweifellos als die ausführlichsten, welche den klassischen Untersuchungen von Th. Graham vorangegangen waren, anzusehen hat, muß man doch zugeben, daß der Hauptschluß, zu dem Fr. Selmi gelangte, nämlich die Auffassung der „Pseudosolutionen" als Suspensionen feinzerteilter fester Stoffe in Flüssigkeiten von Frankenheim bereits 7—10 Jahre vor den Schriften des hervorragenden italienischen Gelehrten ausgesprochen wurden.

Daß dies tatsächlich der Fall gewesen ist, wird am besten durch die Charakteristik bewiesen, welche M. L. Frankenheim diesen feinen Suspensionen in seiner Arbeit „Die Lehre von der Kohäsion", welche im Jahre 1835 erschienen ist, gegeben hat; ich will Sie an die folgenden Worte Frankenheims erinnern:

> „Dieser ist so fein zerteilt, daß man seine einzelnen Kristalle nicht unterscheiden kann, und wenn die Lichtbrechung des aus der Lösung geschiedenen Stoffes nicht zu sehr verschieden ist von derjenigen der Flüssigkeit, so wird die Durchsichtig-

---

[1]) S. den Artikel von J. Guareschi über die Arbeiten von F. Selmi, Koll.-Zeitschr. 8, 113—123 (1911).

keit des Gemenges ebensowenig getrübt als die Reflexion eines Spiegels durch die Rauheit der Oberfläche, deren Politur durch ein Pulver hervorgebracht wird, das weit weniger fein ist, als mehrere Niederschläge aus Auflösungen. Ist der ausgeschiedene Stoff gefärbt, so nimmt die Flüssigkeit eine scheinbar gleichförmige Färbung an und gibt uns ein Mittel an die Hand, die Stärke der Suspension zu schätzen, bis sie, nachdem alles ausgeschieden ist, ihre gewöhnliche Färbung oder ihre Farblosigkeit wieder erlangt hat. Die suspendierten Stoffe gehen auch gar nicht selten durchs Filtrum und sind für chemisch oder physisch aufgelöst gehalten worden..."

„Unstreitig ist die Beimengung eines sehr feinzerteilten, selbst durch die gewöhnlichen Filtra gehenden Stoffes oft mit einer Auflösung verwechselt worden . . . ."

Was die Stoffe selbst anbelangt, welche solche feine Suspensionen geben, so wissen Sie bereits aus den oben zitierten Fragmenten, daß eine ganze Reihe dieser Stoffe Frankenheim bekannt waren ebenso wie die Erscheinungen, welche wir jetzt als Koagulation bezeichnen. Das oben Gesagte berechtigt uns zur Behauptung, daß Frankenheim zugleich auch einer der hervorragendsten Vorboten der sogenannten „Suspensionstheorie" der Kolloide gewesen ist.

M. L. Frankenheims Kristallisationshypothese, die Ihnen, meine Herren, schon ausführlich genug bekannt ist, mußte aber sehr bald der neuen Lehre von der „Amorphie", die von Johann Nepomuk Fuchs gegründet wurde, unterliegen.

Aus folgendem Zitat wird Ihnen klar werden, welchen Inhalt J. N. Fuchs in den von ihm in die Wissenschaft eingeführten Ausdruck „amorphe Körper" hineingelegt hat:

„Es hat sich bei den Mineralogen und Chemikern allmählich die Ansicht ausgebildet, daß die festen anorganischen Körper alle kristallinisch gebildet seien, und daß diejenigen, bei welchen man nichts von Kristallisation wahrnehmen kann — die sogenannten dichten oder kompakten Mineralien — als Aggregate von höchst kleinen, der Wahrnehmung sich entziehenden Kristallen oder gleichsam Kristallkeimen betrachtet werden müssen. Allein nicht allgemein gültig ist diese Ansicht: nicht alle dichten Massen lassen sich als solche Aggregate betrachten; nicht bei allen zeigt sich ein solcher Zusammenhang mit kristallinischen Gebilden; es gibt mehrere, bei welchen

die Kristallisation spurlos vorübergegangen ist, und die daher gestaltlose oder amorphe Körper genannt werden können ..."

„. . . . Auf keinen Fall kann die amorphe Erstarrung als eine bloß mechanische Veränderung, wie z. B. die Pulverisierung der Körper ist, betrachtet werden . . . ."

„Die amorphen festen Körper haben auch in der Tat abgesehen von der Starrheit sehr viel Ähnliches mit den Flüssigkeiten, und ich würde sie auch starre Flüssigkeiten nennen, wenn es nicht nach unseren gegenwärtigen Begriffen eine contradictio in adjecto wäre." (J. N. Fuchs, Schweigg. Journ. **67** [3. Reihe, 7], 418 (1833).)

Der Kritik dieser neuen Auffassungen von Fuchs seitens Berzelius (1834) und hauptsächlich seitens Frankenheim ungeachtet wurde, trotzdem sich Barré de Saint Venant von dem Standpunkte der Elastizitätstheorie aus für die Hypothese der Kristallinität amorpher Stoffe geäußert hat, dennoch Fuchs' Lehre von der Amorphie zu der leitenden Auffassung. J. N. Fuchs' Sieg über M. L. Frankenheim stand ganz außer Frage.

Doch, wie Sie meine Herren, bald sehen werden, war dieser Sieg nur vorübergehend! Streng genommen konnten weder Frankenheim noch Fuchs die Unfehlbarkeit ihrer Anschauungen durch direkte Versuche nachweisen; aber die Behauptung von Fuchs, daß sämtliche Systeme, in denen man mittels optischer Apparate keine Kristalle entdecken konnte, amorphe Systeme sind d. h. überhaupt keine Kristalle enthalten, hatte den Vorteil einer scheinbaren Einfachheit, und deswegen wurde ihr die Anerkennung seitens der Mehrzahl der Gelehrten zuteil. Doch hatte diese scheinbare Einfachheit nur dazu beigetragen, bloße Willkür zu decken: das Aufstellen der Grenzen von Kristallgrößen, unter denen schon das Bereich „absoluter Amorphie" seinen Anfang nimmt, in Abhängigkeit von dem Differenzierungsvermögen unserer optischen Apparate kann doch keinesfalls als wissenschaftliche Behandlung der Frage angesehen werden.

Darum wurden bei weiterem Fortschritte der Wissenschaft den herrschenden Ansichten Fuchs' zuwider von einzelnen Gelehrten, welche zuweilen von den Arbeiten M. L. Frankenheims gar nichts wußten, öfters Stimmen zugunsten der Kristallinität sogenannter amorpher Systeme erhoben und immer neue und neue Beweise der Unhaltbarkeit der Lehre von der „absoluten" Amorphie gebracht.

§ 62. Untersuchungen von Th. Graham (1861—1864). Entstehung der Idee vom kolloiden Zustande der Materie. M. L. Frankenheim als Urheber der „Suspensionshypothese“ und Th. Graham als Urheber der „Lösungshypothese“ des kolloiden Zustands der Materie.

Obgleich die Systeme und die Erscheinungen, welche wir jetzt Kolloide nennen, wie Sie bereits wissen, auch vor der Veröffentlichung (1861) der Arbeiten von Th. Graham untersucht wurden, gehört doch nur Th. Graham unstreitbar die Ehre, als Urheber der Lehre von den Kolloiden anerkannt zu werden.

Wir haben es den Untersuchungen dieses hervorragenden englischen Gelehrten zu verdanken, daß die Aufmerksamkeit der ganzen wissenschaftlichen Welt der „besonderen Welt der Kolloide“ zugewandt wurde. Dieses Konzentrieren des wissenschaftlichen Interesses auf die „Kolloide“ wurde von Th. Graham durch seine berühmten Antithesen und scharfen Betonungen der Unterschiede zwischen den Welten der Kolloide und der Kristalloide erreicht.

Zwei Zitate aus den klassischen Schriften Th. Grahams[1]) dürften genügen, um sich einen klaren Begriff von der Kraft der Gegenüberstellungen zu machen, mittels deren Th. Graham die neue Welt — die Welt der Kolloide von der alten Welt, der Welt der kristallinischen Stoffe — abgespaltet hat.

Das erste Zitat lautet:

> „Die nur äußerst langsam diffundierenden, bezüglich der Diffusion also den fixeren Körpern vergleichbaren Substanzen gehören einer anderen Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den kristallinischen Zustand anzunehmen, charakterisiert sind. Dazu gehören Kieselsäurehydrat, die Hydrate von Tonerde und analoge Metalloxyde, wenn sie in der löslichen Form existieren, ferner Stärkemehl, Dextrin, die Gummiarten, Karamel, Tannin, Albumin, Leim, vegetabilische und animalische Extraktivsubstanzen. Ein sehr geringes Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen gemeinsam ist. Sie sind auch ausgezeichnet durch den gallertartigen Zustand ihrer Hydrate.

[1]) Alle Zitate habe ich dem Bande Nr. 179, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften „Abhandlungen über Dialyse (Kolloide)“. Drei Abhandlungen von Th. Graham, herausgegeben von E. Jordis, Leipzig. Verlag von Wilhelm Engelmann, 1911. S. 1—179 — entnommen. Die am Ende eines jeden Zitats in Klammern aufgeführten Zahlen geben die entsprechenden Seiten an.

Obgleich oft sehr löslich in Wasser werden sie doch nur durch eine äußerst schwache Kraft in Lösung gehalten. Sie äußern als Säuren und als Basen und bei allen chemischen Vorgängen nur sehr geringe Verwandtschaft. Aber andererseits scheint ihr eigentümlicher physikalischer Aggregatzustand wie auch ihre chemische Indifferenz gerade für Substanzen erforderlich zu sein, welche an den organischen Vorgängen lebender Wesen Anteil nehmen. Die plastischen Bestandteile des Tierkörpers gehören in diese Klasse. Da Leim als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint, schlage ich vor, sie als Kolloidsubstanzen zu benennen und ihre eigentümliche Aggregatform als den Kolloidalzustand der Materie. Dem Kolloidalsein ist das Kristallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als Kristalloidsubstanzen bezeichnen. Diese Unterscheidung ist ohne Zweifel eine auf Verschiedenheiten der innersten Molekularstruktur beruhende." (4.)

An einer anderen Stelle schreibt Th. Graham:

„Es mag erlaubt sein, noch einmal auf den radikalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Kolloid- und Kristalloidsubstanzen bezüglich ihrer innersten Molekularkonstitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft ist in jeder dieser Klassen in charakteristischer Weise modifiziert. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlaß zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht.

Der Kolloidalcharakter wird durch das Übergehen in den flüssigen Zustand nicht aufgehoben und ist deshalb mehr als nur eine Modifikation des physikalischen Zustandes starrer Substanzen." (57.)

Diese scharfen Antithesen Th. Grahams haben später in alle Lehrbücher ihren Weg gefunden, wurden durch Th. Grahams Anhänger besonders nachdrücklich betont, und auf diese Weise hat sich die irrtümliche Meinung gebildet, als hätte Th. Graham einen Übergang aus der „Welt der Kolloide" in die „Welt der Kri-

stalloide" für ganz unmöglich gehalten, und als hätte er die Kolloide nur als eine „abgesonderte Klasse" von Stoffen und nicht als eine besondere Zustandsform der Materie betrachtet.

Daß eine derartige Meinung bestimmten Tatsachen widerspricht, werde ich ihnen gleich durch Zitate aus den Werken Th. Grahams beweisen.

Die zwei ersten Zitate, welche ich Ihnen vorlesen werde, werden Ihnen deutlich zeigen, daß Th. Graham den Übergang aus dem kolloiden Zustande in den kristalloiden für durchaus möglich gehalten hat, nur war ihm nicht ganz klar, auf welche Weise dieser Übergang sich vollziehen könnte; Th. Graham hat sich über diese Angelegenheit in dem Sinne geäußert, als wären die Wege dieses Überganges immer noch „verborgen" oder, laut einer anderen Übersetzung der englischen Abhandlung Th. Grahams, noch ein „Geheimnis"[1]).

> I. „Eine andere und wesentlich charakteristische Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre Veränderlichkeit. Ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase. Eine Kolloidsubstanz ist in dieser Beziehung vergleichbar mit Wasser, das unter seinem gewöhnlichen Gefrierpunkt noch flüssig geblieben ist, oder mit einer übersättigten Salzlösung. Flüssigen Kolloidsubstanzen scheint auch stets eine pektöse Modifikation zuzukommen, und sie gehen oft schon bei den schwächsten Einwirkungen aus dem ersten Zustand in den zweiten über. Die Lösung von Kieselsäurehydrat kann z. B. leicht rein erhalten werden, läßt sich aber nicht aufbewahren; es kann tage- oder wochenlang in einer zugeschmolzenen Röhre flüssig bleiben, wird aber früher oder später gallertartig und unlöslich. Und hier hält die Umwandlung dieser Kolloidsubstanzen noch nicht ein; denn für die aus Wasser abgeschiedene Kieselsäure wie z. B. den Feuerstein läßt sich oft erkennen, daß sie während der geologischen Perioden ihrer Existenz aus dem glasigen oder kolloidalen Zustand in den kristallinischen übergegangen ist. Der Kolloidalzustand ist in der Tat ein dynamischer Zustand der Materie, während der kristallinische der statische ist." (5.)

---

[1]) S. R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 1905, S. 41. „Die Bildung von Quarzkristallen . . . . bleibt noch ein Geheimnis."

II. „Ich will jedoch hinzufügen, daß keine Lösung weder eine verdünntere noch eine weniger verdünnte eine Neigung zur Ausscheidung von Kristallen gezeigt hat, sondern der Rückstand beim Eintrocknen immer ein kolloidartiger, glasiger Hyalit ist. Wie sich die in der Natur so häufig vorkommenden Quarzkristalle bei niedriger Temperatur bilden, bleibt noch verborgen. Ich kann nur vermuten, daß solche Kristalle sich mit unbegreiflicher Langsamkeit und aus äußerst verdünnten Lösungen von Kieselsäure bilden. Verdünnung schwächt ohne Zweifel den Kolloidcharakter von Substanzen und kann also dem Kristallisationsbestreben derselben gestatten, sich zu äußern und geltend zu machen, namentlich wenn der einmal gebildete Kristall ganz unlöslich ist, wie dies bei dem Quarz der Fall ist.“ (70.)

Meine Herren! Aus den Worten, welche Th. Graham selbst geschrieben hat, und welche ich Ihnen soeben mitgeteilt habe, muß Ihnen ganz klar werden, daß Th. Graham den Übergang aus dem kolloiden Zustand in den kristalloiden nicht nur für möglich gehalten hat, sondern daß seine Vermutung, daß der Prozeß eines derartigen Übergangs für das System Wasser + Kieselsäure eine äußerst lange Zeitperiode und eine äußerst große Verdünnung der Lösungen beanspruchen würde, der Wirklichkeit sehr nahe stand.

Jetzt werde ich Ihnen noch zwei Fragmente aus den Schriften Th. Grahams unmittelbar nacheinander vorlesen, um Ihnen zu beweisen, daß der Gründer der Lehre von den Kolloiden das Auftreten kolloider Eigenschaften bei den Stoffen als das Offenbaren eines besonderen kolloiden Zustands der Materie angesehen hat, wobei die physikalisch-chemischen Bedingungen des Auftretens dieses Zustandes für Th. Graham unklar waren, ja sogar „ein Geheimnis“ boten.

I. „Bei der Kieselsäure, welche sowohl als Kristalloid- wie als Kolloidsubstanz in Verbindungen existieren kann, haben wir zwei Reihen von Verbindungen, Silikate und Ko-Silikate, wo die Säure der letzteren ein viel höheres (in einem Salz 36 mal größeres) Äquivalentgewicht zu haben scheint wie die Säure der ersteren.“ (60.)

II. „Selbst das Eis zeigt, so paradox diese Angabe auch

scheinen mag, bei seinem Schmelzpunkt oder in der Nähe desselben Eigenschaften einer Kolloidsubstanz. Bildet sich das Eis bei Temperaturen, welche einige Grade unter 0° liegen, so hat es deutliche kristallinische Struktur, wie man an dem aus Wasserdampf, in der Form von Schneeflocken oder Reif gebildeten oder dem aus verdünnter Schwefelsäure herausgefrorenen Eis (nach Faradays Beobachtung) sehen kann. Aber Eis, welches sich in Berührung mit Wasser bei 0° gebildet hat, ist eine homogene Masse mit glasigem Bruch, die keine Kristallflächen zeigt. Dies muß sonderbar erscheinen, wenn man beachtet, wie günstig für Kristallisation die Umstände sind, unter welchen eine Eistafel bei dem Gefrieren eines Sees oder Flusses langsam entsteht. Daß, wie Person beobachtet hat, bei dem Erkalten des Eises um einige Grade unter 0° immer noch latente Wärme austritt, ist gleichfalls ein Anzeichen, daß dem ersten Erstarren noch eine Molekularänderung nachfolgt. Ferner hat das Eis, wenn es auch nichts von der zähen Weichheit des Pechs zeigt, doch solche Elastizität und Neigung zu zerspringen, wie dies an Kolloidsubstanzen beobachtet wird. In den letzterwähnten Eigenschaften zeigt das Eis eine entfernte Ähnlichkeit mit unvollständig getrocknetem Gummi, mit Leim oder mit irgendeiner anderen festen Gallerte. Eis gehört ferner zu der Klasse der adhäsiven Kolloidsubstanzen. Das Wiederzusammenfügen schmelzender Eismassen, die in Berührung miteinander gebracht sind (Faradays Regelation), erinnert stark an Kolloidsubstanzen. Eine darauf, daß das Eis als Kolloidsubstanz zu betrachten, gegründete Ansicht über die Plastizität desselben, wie sie bei den Bewegungen der Gletscher sich zeigt, wird sich leicht von selbst entwickeln[1]).

Ein ähnliches extremes Abweichen von seinem Normalzustand zeigt sich auch bei dem Albumin, diesem in der Klasse der Kolloidsubstanzen eine so hohe Stelle einnehmenden Körper. In Funkes sogenannten Blutkristallen zeigt eine weiche, gallertartige Albuminsubstanz kristallinische Formen. Gibt es eine Tatsache, welche deutlicher den Satz erläutert, daß es in

---

[1]) Echtes kolloides Eis wurde erst Anfang 1910 gleichzeitig von Wo. Ostwald und von mir erhalten: P. P. von Weimarn und Wo. Ostwald, Über kolloides Eis. Koll.-Zeitschr. **6**, 181 (1910).

der Natur keine scharf abgeschnittenen Übergänge gibt, und daß die Klassifikationen niemals absolute sind?" (62.)

Der Sinn dieser beiden Fragmente spricht mit genügender Deutlichkeit dafür, daß Th. Graham das Koexistieren von zwei Arten Silikate für durchaus möglich gehalten hat, nämlich kolloider und kristalloider Silikate, und daß er seine eigene Klassifikation (Kolloide und Kristalloide) gar nicht für eine absolute gehalten hat.

Stellen Sie sich vor, meine Herren, Sie hätten die zwei Zustände, den gasförmigen und den festen kristallinischen, als zwei abgesonderte Welten der Materie zu charakterisieren; ich bin ganz überzeugt, daß Sie ohne Schwierigkeiten zwischen diesen beiden Zuständen die schärfsten Unterschiede finden und diese in der Form von ebenso starken Antithesen wie die Antithesen Th. Grahams auszudrücken imstande sein werden. Und doch wird der Übergang eines festen kristallinischen Stoffes in einen gasförmigen Stoff durch diese scharfen Unterschiede keinesfalls verhindert. Die Bedingungen dieses Übergangs sind Ihnen gut bekannt, dagegen waren Th. Graham die Übergangsbedingungen aus der „Welt der Kolloide" in die „Welt der Kristalloide" unbekannt. Eben wegen dieser Ungewißheit mußte Th. Graham sich auf Vermutungen in bezug auf die Bedingungen solcher Übergänge beschränken.

Die Ursachen des kolloiden Zustands der Materie wurden von Th. Graham auf die Verschiedenheiten „der innersten Molekularstruktur" der sich in diesem Zustande befindenden Stoffe und zugleich auf die Tatsache, daß im Gegensatz zu den Kristalloiden die Kolloide in ihren Lösungen „nur durch eine äußerst schwache Kraft"[1]) gehalten werden, zurückgeführt[2]).

---

[1]) Wenn man die folgenden Zeilen aus einer Abhandlung Th. Grahams beachtet, so wird ganz klar, daß Th. Graham durchaus recht hatte, indem er die erwähnten „Kräfte" auch bei verschiedenen kristalloiden Lösungen für verschieden hielt. Diese Zeilen lauten:

> „Bei der Betrachtung der Löslichkeit ist in der Regel die Aufmerksamkeit gänzlich der Menge des gelösten Salzes zugewendet. Es ist indes nötig, hierbei einen anderen Punkt genau ins Auge zu fassen; dies ist der Grad

[2]) Hier wäre zu bemerken, daß Th. Graham natürlich damit nicht gemeint hat, der kolloide Zustand wäre ein ebenso allgemeiner Zustand wie z. B. der gasförmige. Seine Vorstellung von dem Begriff „Zustand" war der üblichen Vorstellung z. B. von dem metallischen Zustande nahe; darüber ausführlicher siehe unten.

Th. Graham hat einfach nicht gewußt[1]), wie sich diese „innerste Molekularstruktur" verändern ließe, um Stoffe aus der „Welt der Kolloide" in die „Welt der Kristalloide" überzuführen, doch hat er derartige Übergänge entweder wie z. B. bei dem Albumin als „extreme Abweichung von seinem Normalzustande" charakterisiert oder überhaupt für sehr schwer erreichbar, aber immerhin für möglich gehalten; allerdings hat er mit vollkommener Bestimmtheit behauptet, daß „das Verdünnen ohne Zweifel den Kolloidcharakter der Substanzen schwächt". Diese letzte Behauptung enthält sogar gewissermaßen eine Andeutung auf die Übergangsbedingungen aus dem kolloidem Zustande in den kristalloiden.

---

von Kraft, mit welcher das Salz in Lösung gehalten wird, oder die Stärke der Anziehung des Lösungsmittels ohne alle Rücksicht auf die gelöste Menge. In den beiden wasserhaltigen Salzen, dem kristallisierten pyrophosphorsauren und schwefelsauren Natron, sehen wir dieselben 10 Äquivalente Wasser mit den Bestandteilen des Salzes vereinigt, aber offenbar mit verschiedener Kraft gebunden: während das eine Salz mit Leichtigkeit an der Luft verwittert, ist das andere vollkommen luftbeständig.

Ebenso kann in den Lösungen von zwei Salzen, die in betreff der Quantität ganz gleiche Löslichkeit besitzen, die Stärke der Anziehung zwischen Salz und Wasser sehr verschieden sein, wie solches die große, aber höchst schwache Löslichkeit von Körpern wie Jodamylon und indigschwefelsaures Kali zeigt, verglichen mit der Löslichkeit von Salzsäure oder essigsaurem Kali, welche letztere beiden Salze die vorhergehenden aus ihren Lösungen abzuscheiden vermögen. Es beweist dies ferner die verschiedene Wirkung von Tierkohle im Ausfällen von gleich löslichen Salzen aus ihren Lösungen so wie die verschieden große Erhöhung des Siedepunktes von Flüssigkeiten durch Auflösen von gleich großen Mengen verschiedener Salze.

Neben einer Unterscheidung zwischen geringer und großer Löslichkeit muß deshalb auch die zwischen schwacher und starker Löslichkeit gemacht werden." (149.)

(Th. Graham, Ann. d. Chem. u. Pharm. [Liebigs Ann.] 77, 56—89 (1851).)

[1]) Die Vorstellungen Th. Grahams von dem Wesen der „innersten Molekularstrukturen" der Kolloide sind etwas undeutlich.

„Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molekül einer Kolloidsubstanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sein möge, und ob die Grundlage des Kolloidalzustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge" — so schreibt Th. Graham, indem er die Ursachen des kolloiden Zustands der Materie zu erklären sucht; dabei sieht er diese Ursachen z. B. in dem Fall der kristalloiden und kolloiden Silikate in dem weit höheren Äquivalentgewichte der Kieselsäure in den Ko-Silikaten. In einer anderen Abhandlung findet Th. Graham die Ursachen des kolloiden Zustands in einer „besonderen Anziehung und Anordnung der Moleküle".

Ferner wäre zu bemerken, daß, trotzdem Th. Graham auf die Kontraste bei den Eigenschaften der „Kolloidsubstanzen“ und den „Kristalloidsubstanzen“ ein besonders großes Gewicht legte, er doch zwischen diesen Klassen von Stoffen auch einige Ähnlichkeiten bemerkt; so schreibt z. B. Th. Graham:

> „Ein gewisser Parallelismus erhält sich zwischen den beiden Klassen ihrer Verschiedenheiten ungeachtet.
>
> Alle die bezüglich der Lösung eines Salzes oder einer Kristalloidsubstanz bekannten Erscheinungen finden sich wohl auch bei der Lösung einer Kolloidsubstanz, doch bezüglich des Grades bedeutend abgeändert. Der Vorgang wird verlangsamt; Zeit erscheint in der Tat als wesentlich für alle Veränderungen von Kolloidsubstanzen . . . . Die Kolloidsubstanz, obgleich oft in großer Menge von dem Lösungsmittel aufgelöst, ist doch nur durch eine merkwürdig geringe Kraft in Lösung gehalten.“ (58.)

So sehen Sie also, meine Herren, daß Th. Graham nicht nur die Verschiedenheiten der Eigenschaften von Kolloiden und von Kristalloiden scharf hervorgehoben, sondern daß er zugleich auch über die Möglichkeit eines Übergangs aus dem kolloiden Zustande in den kristalloiden einige Gedanken geäußert hat und diesen Übergang für möglich (wenn auch nur dann und wann, als „extreme Abweichung“), aber auch für sehr schwer gehalten hat; dabei fehlte ihm ein wenigstens einigermaßen klarer Begriff von den Bedingungen dieses Übergangs.

In diesen Gedanken Th. Grahams läßt sich immer eine gewisse Unsicherheit fühlen; E. Jordis[1]) hat die treffende Bemerkung gemacht, daß man in Th. Grahams Gedanken stets den Kampf zwischen dem „genauen Beobachter“ und dem „spekulierenden Philosoph“ spüren kann, wobei er mit Recht behauptete, daß in diesem Kampfe „der Philosoph die Übermacht behält“.

Und in der Tat hält sich Th. Graham nur an sehr wenigen Stellen in seinen Abhandlungen bei der Möglichkeit eines Übergangs aus dem kolloiden Zustande in den kristalloiden auf, und ebenso selten wird er auf die Erscheinungen, welche diese beiden Zustände einander nahe bringen, aufmerksam.

Solche Stellen kommen in Th. Grahams Schriften so selten vor, daß sie tatsächlich in der Masse scharfer Antithesen verloren

---

[1]) l. c. S. 160—162.

Tho. Graham.

gehen, die die Hauptunterschiede der „Welt der Kolloide" und der „Welt der Kristalloide" nachdrücklich betonen und an zahlreichen Stellen sämtlicher Werke Th. Grahams inkrustiert sind.

Wir haben es gerade dieser Angelegenheit zu verdanken, daß Th. Grahams Antithesen allgemein bekannt und in allen Lehrbüchern angeführt wurden, wogegen die Gedanken Th. Grahams über die Möglichkeit eines Übergangs aus dem kolloiden Zustand in den kristalloiden sowie die Behauptung Th. Grahams, daß es sowohl kristalloide wie auch kolloide Silikate gibt u. dgl., ganz im Hintergrund blieben und auf die weitere Entwicklung der Lehre von den Kolloiden keinen Einfluß ausgeübt haben.

Immerhin haben wir das Recht zu behaupten, daß bereits Th. Graham den Gedanken von der Existenz eines derartigen kolloiden Zustands, aus welchem der Übergang in den kristalloiden Zustand zuweilen, sei es nur als eine „extreme Abweichung", möglich oder jedenfalls denkbar wäre, gehabt hat.

Selbstredend ist dieser Gedanke bei Th. Graham nicht ganz klar ausgedrückt, doch tritt z. B. aus den Worten Th. Grahams, welche der Behandlung der Frage von dem Übergange kolloider Kieselsäure in kristallinischen Zustand unmittelbar folgen (l. c.), nämlich daß „der Kolloidzustand in der Tat ein dynamischer, während der kristallinische ein statischer Zustand der Materie ist", klar hervor, daß es sich hier um den „Zustand" der Materie, aber nicht um die Eigenschaften „einzelner Stoffe" handelt.

Zwar spricht Th. Graham an anderen Stellen seiner Arbeiten von „Klassen" der Stoffe, von „verschiedenen Welten" der Materie usw.; wiederum haben wir hier den Kampf zwischen dem Experimentator und dem Philosoph, über welchen E. Jordis (l. c.) gesprochen hat, vor Augen, und welchem eine gewisse Unbestimmtheit und Unklarheit der Ansichten Th. Grahams zu verdanken ist.

Es ist Ihnen, meine Herren, bereits bekannt, daß nach den Ansichten, welche gegen Ende des XVIII. und am Anfang des XIX. Jahrhunderts vorwiegend entwickelt wurden, und welche von M. L. Frankenheim mit besonderer Schärfe zum Ausdruck gebracht waren, die „unkristallinischen" Stoffe eine Neigung zur Bildung so feiner Suspensionen besitzen, daß dieselben von homogenen Flüssigkeiten kaum zu unterscheiden sind; auch ist der Prozeß der Fällung dieser „unkristallinischen Stoffe" aus ihren Lösungen von der Fällung pulverartiger, „deutlich kristallinischer" Stoffe verschieden, wie es M. L. Frankenheim mit einer so

wundervollen Genauigkeit beschrieben hat. Die Fällungserscheinungen (Koagulation) der erwähnten feinen Suspensionen waren Frankenheim gleichfalls bekannt.

Es unterliegt auch nicht dem geringsten Zweifel, daß die Systeme, welche nach M. L. Frankenheim den „unkristallinischen" Stoffen eigen sind, und die Systeme, welche Th. Graham zu der „Welt der Kolloide" gezählt hat, ein und dieselben sind. Wenn aber dies tatsächlich der Fall ist, so wäre es historisch gerecht, M. L. Frankenheim als den Urheber der „Suspensionshypothese" der Kolloide zu betrachten. Th. Graham dagegen müßte als Urheber einer anderen Hypothese, nämlich der „Lösungshypothese" der Kolloide angesehen werden.

Nach Th. Grahams Auffassung unterscheiden sich die Kolloide von den Kristalloiden durch ihre „innerste Molekularstruktur" und werden in ihren Lösungen „nur durch äußerst schwache Kraft" gehalten, wobei sie ein „sehr geringes Diffusionsvermögen" besitzen; nach Th. Graham ist der kolloide Zustand ein „dynamischer", der kristalloide dagegen ein „statischer" Zustand. Allerdings ist der Zustand feiner Suspension oder feinkörnigen Niederschlags kein statischer Zustand; darum kann die Vorstellung von einem dynamischen Zustande auch mit der Suspensionshypothese verbunden werden.

Der weiteren geschichtlichen Evolution dieser beiden Grundhypothesen über das Wesen des kolloiden Zustands der Suspensionshypothese und der Lösungshypothese sind die folgenden Abschnitte des historischen Teils meines vorliegenden Vortrags gewidmet. Zu diesen gehe ich nun über.

§ 63. Weitere Entwicklung der Suspensionshypothese und der Lösungshypothese (1864—1905); Kampf zwischen diesen beiden Hypothesen. Erfindung des Ultramikroskops und R. Zsigmondys Klassifikation.

Nach der Veröffentlichung der fundamentalen Arbeiten Th. Grahams hat sich die Lehre von den Kolloiden im Laufe von etwa 30 Jahren fast ausschließlich[1]) in der Richtung der Lösungshypothese entwickelt.

[1]) Über die Arbeit (1869) des russischen Gelehrten I. Borschtzow, Professor der Botanik an der Universität Kiew, welche im Kreise der kolloidchemischen Untersuchungen der entsprechenden Zeitperiode etwas vereinzelt steht, werde ich unten bei der Beschreibung der Entwicklung der Kristallisationshypothese kolloid-amorpher Bildungen sprechen.

So hat z. B. der amerikanische Gelehrte M. Carey Lea, welcher konzentrierte kolloide Silberlösungen hergestellt hat, die Entstehung dieser Lösungen durch allotropische Formen des Silbers, also im Sinne einer verschiedenen (im Vergleich zu gewöhnlichem Silber) „innersten Molekularstruktur" (Th. Graham), erklärt.

Ebenso haben die Bestimmungen der Molekulargewichte der Kolloide nach Raoults Methode, welche von einer ganzen Reihe von Gelehrten[1]) (H. T. Braun und G. H. Morris, E. Paterno, J. H. Gladstone und W. Hilbert, N. E. Armstrong, A. Sabanejew u. a. 1889—90) ausgeführt wurden, für kolloide Stoffe äußerst hohe Molekulargewichte ergeben, was gleichfalls mit einer komplexen „innersten Molekularstruktur" in Zusammenhang gestellt werden konnte.

Die von H. Schulze 1882 aufgestellte Regel, welche von den Koagulationserscheinungen der Kolloide unter dem Einfluß von Elektrolyten handelt, und welche die „fällende Kraft" der Elektrolyte mit ihrer Wertigkeit in Zusammenhang bringt, wurde für die gegenseitige Näherung der kolloiden Lösungen und der Suspensionen, welche bekanntlich durch Zusatz von Salzen ebenso zum Koagulieren gebracht werden können, nicht sofort ausgenutzt.

Im Jahre 1892 begann der Streit zwischen den Anhängern der Lösungshypothese und der Suspensionshypothese der Kolloide; diese letzte Hypothese wurde dank den Untersuchungen von C. Barus und E. A. Schneider (1891) der Vergessenheit entrissen.

Diese Gelehrten haben zahlreiche Tatsachen zugunsten der Anschauung angeführt, daß man die kolloiden Lösungen nicht nur vom Standpunkte Th. Grahams (der Lösungshypothese) aus, laut welchem der kolloide Zustand durch Verschiedenheiten der „innersten Molekularstrukturen" (z. B. durch die allotropischen Silbermoleküle von Carey Lea oder überhaupt durch größere Molekularaggregate) hervorgerufen wird, betrachten kann, sondern auch vom Standpunkte der Suspensionshypothese aus (M. L. Frankenheim).

---

[1]) Die Namen dieser Gelehrten sind in Wo. Ostwalds „Geschichte der Kolloidchemie", dem ersten Teil des Buches Wo. Ostwalds „Grundriß der Kolloidchemie", I. Aufl. 1909, Verl. von Th. Steinkopff, Dresden, angeführt. Dieses vortreffliche Buch habe ich bei der Abfassung einzelner Paragraphen des historischen Teiles meines Vortrags reichlich benutzt.

Man kann nämlich kolloide Lösungen als Suspensionen äußerst feinzerteilter normaler Stoffe[1]) auffassen:

„Im Zusammenhang aller Tatsachen" schreiben C. Barus und E. A. Schneider, „glauben wir schließen zu dürfen, daß der Ansicht, das kolloidale Silber bestehe aus äußerst fein zerteilten Partikelchen normalen Silbers, welche infolge der Zähigkeit des Lösungsmittels dauernd schwebend erhalten werden, keine der beobachteten Eigenschaften der kolloidalen Lösungen zuwiderspricht. Insofern nun zwingende Gründe zur Annahme eines allotropischen Moleküls kaum vorliegen, ist es einfacher, bei dem normalen Molekül stehen zu bleiben. Gleiches gilt für die kolloidalen Lösungen überhaupt."

Ich kann mich bei dieser Gelegenheit der Äußerung nicht enthalten, daß die Erklärung der Stabilität einer kolloiden Silberlösung (nach Carey Leas Methode kann man leicht Lösungen von 10—15% und auch noch konzentriertere[2]) herstellen) ausschließlich durch die Zähigkeit des Lösungsmittels erfolgen soll, ebenso wie die Verallgemeinerung dieser Erklärung auf alle möglichen kolloiden Lösungen zwar sehr kühne, aber leider unbegründete Behauptungen sind.

Durch diese Bemerkung will ich aber in keinem Fall den allgemeinen Wert der Arbeiten von C. Barus und E. A. Schneider im Sinne der Fixierung der Aufmerksamkeit der Gelehrten auf die Suspensionshypothese der Kolloide beeinträchtigen.

Die Auffassung der kolloiden Lösungen von C. Barus und E. A. Schneider ist aber sofort mit der entgegengesetzten Auffassung (Lösungshypothese) von H. Picton und S. E. Linder in Kollision getreten. Diese Gelehrten haben in den Jahren 1892—1897 die Eigenschaften kolloider Lösungen von Arsentrisulfid eingehend

---

1) Sie wissen bereits, daß diese Ansicht von M. L. Frankenheim ausführlich auseinandergelegt wurde; einzelne Fälle feiner Goldsuspensionen wurden, wie bereits gesagt, von B. J. Richter (1802) und M. Faraday (1857) untersucht. W. Ebell (1883), Wilhelm Ostwald (1887) und einige andere Gelehrten haben sich auch im Sinne der Suspensionshypothese geäußert.

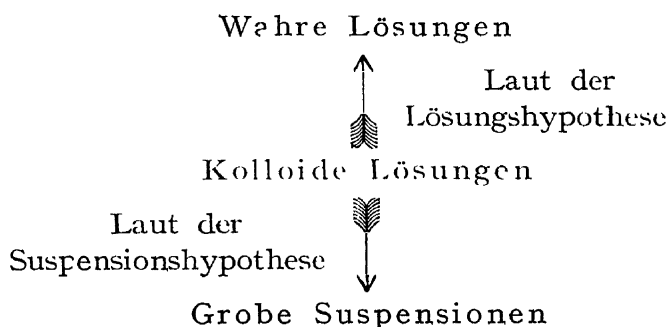
2) Nach den Untersuchungen meines Schülers und wissenschaftlichen Mitarbeiters N. I. Morosow hat eine 17,7% kolloide Silberlösung bei 19,5° C einen Zähigkeitsgrad, welcher durch 1,1129 ausgedrückt werden kann, wenn man den Zähigkeitsgrad von Wasser = 1 annimmt. Die Dauer des Ausfließens dieser Lösung bei 19,5° C ist 49,7 Sek.; bei 34,5° ist sie 37 Sek. Siehe N. I. Morosow, Journ. Russ. Chem. Ges. **47**, 783 (1915).

untersucht und haben sich mit großem Eifer gegen die Suspensionshypothese der Kolloide erhoben. H. Picton und S. E. Linder sind der Ansicht gewesen, daß die Auffassung kolloider Lösungen als gewöhnlicher, nur etwas feinerer Suspensionen viel zu einfach ist, um die gesamten Eigenschaften der kolloiden Lösungen zu erklären.

In H. Picton und S. E. Linder hat die Lösungshypothese Th. Grahams sehr energische Verteidiger gefunden; diese Forscher haben eine Serie von kolloiden Arsentrisulfidlösungen angefertigt, welche den Zusammenhang zwischen kolloiden und wahren Lösungen, d. h. den stetigen Übergang zwischen diesen beiden Arten von Lösungen deutlich zur Anschauung brachte.

So haben also, meine Herren, die Anhänger der Suspensionshypothese ihr Bestes getan, um den engen Zusammenhang der kolloiden Lösungen mit den Suspensionen zu beweisen, andererseits strebten die Anhänger der Lösungshypothese danach, den Zusammenhang mit den wahren Lösungen nachzuweisen.

Dies kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

Wahre Lösungen
↑ Laut der Lösungshypothese
Kolloide Lösungen
↓ Laut der Suspensionshypothese
Grobe Suspensionen

Eine Gruppe von Gelehrten hat also die kolloiden Lösungen immer nach oben gezogen und die andere nach unten; und längere Zeit haben es die Vertreter dieser beiden Gruppen nicht für möglich gehalten, entweder den oberen oder den unteren Pfeil um 180° zu drehen, also das Schema in folgender Weise umzuwandeln:

Wahre Lösungen		Wahre Lösungen
↑		↓
Kolloide Lösungen	oder:	Kolloide Lösungen
↑		↓
Grobe Suspensionen		Grobe Suspensionen

Ich werde Ihre Aufmerksamkeit nicht länger mit der weiteren Entwicklung dieser Diskussionen zwischen den Anhängern der

beiden Hypothesen und ebenso mit dem später entstandenen Streite über die „Heterogenität" bzw. „Homogenität" kolloider Lösungen beschäftigen.

Für diejenigen unter Ihnen, meine Herren, welche die atommolekulare Theorie als richtig anerkennen, ist ohnehin ganz klar, daß auch die wahren Lösungen in dem Sinne, daß dieselben Teilchen (Moleküle gelöster Stoffe) enthalten, heterogen sind; was die Heterogenität grober Suspensionen anbelangt, so unterliegt sie auch nicht dem geringsten Zweifel. Darum dürfte Ihnen klar sein, daß im Verlauf der Diskussion über die „Heterogenität" die Vertreter sowohl der Lösungs- wie auch der Suspensionshypothese eine jede neu aufgetretene Erscheinung als Argument zugunsten derjenigen Hypothese, deren Anhänger sie waren, auszunutzen imstande waren. Aus der Geschichte wissen wir, daß es tatsächlich so gewesen ist.

Im Jahre 1903 hat ein äußerst wichtiges Ereignis in der Geschichte der Dispersoidologie stattgefunden: H. Siedentopf und R. Zsigmondy haben das Ultramikroskop erfunden, wodurch sie den Grundstein zu weiteren ultramikroskopischen Untersuchungen kolloid-amorpher Bildungen gelegt haben.

Auf ultramikroskopischem Wege wurde die optische Ungleichartigkeit zahlreicher kolloider Lösungen außer allem Zweifel bewiesen.

Nun erhebt sich die Frage, ob man die Tatsache eines experimentellen Nachweises der Heterogenität kolloider Lösungen (und dabei gar nicht sämtlicher kolloider Lösungen) als einen definitiven Sieg der Suspensionshypothese ansehen kann?

Ganz positiv sage ich nein.

Die Tatsache des Vorhandenseins von Ultramikroteilchen in kolloiden Lösungen könnte ja ebensogut von den Vertretern der Lösungshypothese zugunsten dieser Hypothese kommentiert werden. Die Anhänger der Lösungshypothese könnten sehr gut behaupten, daß gerade diese Ultramikroteilchen jene Teilchen sind, welche entweder „durch Zusammentreten einer Anzahl kleiner kristalloider Moleküle" (Th. Graham) entstanden sind oder Moleküle von zusammengesetztem Charakter (Th. Graham) darbieten, und welche in beiden Fällen sich von dem kristallinischen Stoffe durch ihre „innerste Molekularstruktur" unterscheiden (Th. Graham).

Stellen Sie sich vor, meine Herren, daß man irgendein „Über-

ultramikroskop" erfinden würde, mittels welchen wir das Vorhandensein von „Überultramikroteilchen" in kristalloiden Lösungen nachweisen könnten (z. B. auf Grund der mittels dieses Apparats sichtbaren Trajektorien der Bewegung der Moleküle). Glauben Sie, daß damit bewiesen würde, daß die kristalloiden Lösungen nichts als feinste Suspensionen sind?

Ich würde es nicht für bewiesen halten; denn die molekulare Heterogenität kristalloider Lösungen wurde von der atom-molekularen Hypothese vorausgesetzt, und die Entdeckung von „Überultramikroteilchen" in kristalloiden Lösungen dürfte die Vertreter der Lösungshypothese wohl kaum überrascht haben.

Ich glaube also, meine Herren, daß die Feststellung der optischen Heterogenität der Lösungen nicht imstande ist, diesen Streit zwischen den Anhängern der Lösungs- und Suspensionshypothesen zu entscheiden; denn, wie Sie aus dem weiteren ersehen werden, lag diesem ganzen Streit zwischen den Adepten der beiden Hypothesen einfach eine falsche Fragestellung zugrunde.

Es ist vom historischen Standpunkte aus interessant zu verfolgen, welchen Einfluß die Anwendung der Ultramikroskopie auf R. Zsigmondy selbst, welcher bis ca. 1903 Anhänger der Lösungshypothese gewesen ist, ausgeübt hat. R. Zsigmondy[1]), dem es gelungen ist, eine kolloide Goldlösung (AuP_{16}) herzustellen, welche (wie R. Zsigmondy behauptet) in bezug auf ihre „Homogenität" vielen wahren Lösungen kaum nachsteht, und dabei „die wesentlichen Merkmale einer typischen kolloiden Lösung" beibehält, schreibt:

> „Das Studium feinster Zerteilungen, welche an der Grenze zwischen kristalloiden und kolloidalen Lösungen stehen, würde zweifellos von hohem Interesse sein. Es wäre zu erwarten, daß mit dem Übergang der kristalloiden Lösung in eine kolloidale, welche die kleinsten Amikronen enthält, gewisse Eigenschaften der Lösung (z. B. osmotischer Druck, Verhalten gegen Reagentien u. a.) eine sprungweise Änderung erleiden, während andere Eigenschaften (z. B. die optische Homogenität) sich nicht oder nur unmerklich ändern würden."

Aus diesem Zitat tritt klar hervor, daß der hervorragende deutsche Dispersoidologe R. Zsigmondy der Meinung war, daß mit all-

---

[1]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 143 (1905).

mählicher Veränderung der Teilchengröße sich solche charakteristische Eigenschaften wahrer Lösungen wie z. B. der osmotische Druck sprungweise ändern. Daraus kann man aber nicht den Schluß ziehen, daß R. Zsigmondy die Existenz von Übergangssystemen zwischen kolloiden und wahren Lösungen für überhaupt unmöglich gehalten hat.

Auf den Seiten 24—25 seines Buches (l. c.) „Zur Erkenntnis der Kolloide" schreibt R. Zsigmondy:

„. . . . endlich an der Seite Dextrine, viele Farbstoffe, z. B. Congorot usw., Molybdänsäure usw., die nach ihrem Allgemeinverhalten als Zwischenstufe zwischen den kristalloiden und den kolloidalen Lösungen anzusehen sind oder auch wie die lösliche Stärke als Kristalloidlösungen mit sehr hohem Molekulargewicht aufgefaßt werden können . . . ."

„An die reversiblen Kolloide anschließend ganz unten habe ich auch die kristalloiden Lösungen und die Gasgemische angefügt, nicht weil deren Teilchengröße bis jetzt auf einem von der Theorie unabhängigen Wege experimentell ermittelt werden konnte, sondern nur der Vollständigkeit wegen. Soweit bis jetzt ersichtlich, würden sich die hypothetischen Moleküle der Kristalloide ganz gut und ohne Widerspruch der Tabelle einfügen."

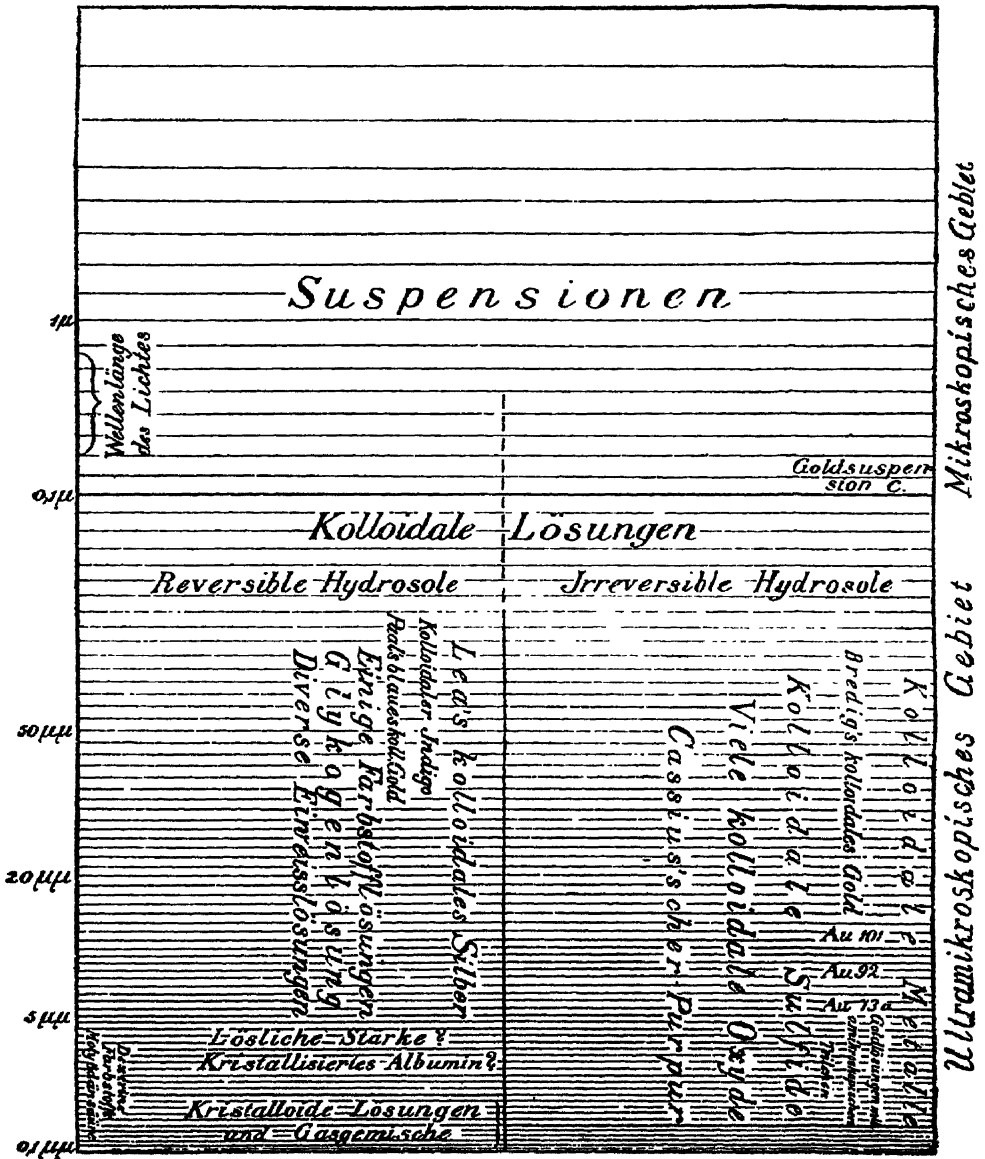
Aus diesen Zitaten ist einleuchtend, daß R. Zsigmondy die wahren Lösungen mit den kolloiden nur durch einzelne Repräsentanten der reversiblen Kolloide (z. B. die Dextrine) und dabei mit einer gewissen Vorsicht verbunden hat; was irreversible Kolloide anbelangt, so hat er dieselben mit den wahren Lösungen unmittelbar überhaupt nicht verbunden[1]).

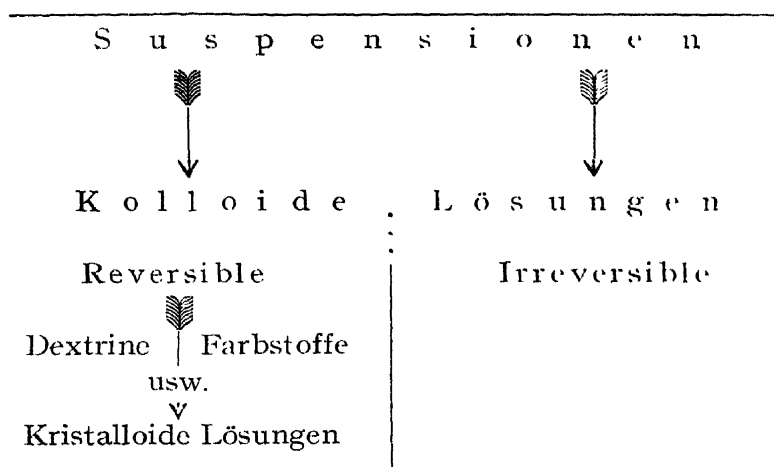
Dagegen hat R. Zsigmondy mit vollkommener Bestimmtheit auf den Zusammenhang zwischen den kolloiden Lösungen und den Suspensionen hingewiesen:

„Eine scharfe Grenze zwischen echten Suspensionen und kolloidalen Lösungen läßt sich nicht feststellen; beide Gebiete gehen ineinander über." (R. Zsigmondy, l. c. 22.)

---

[1]) Auf seiner Tafel hat R. Zsigmondy ein kleines Rechteck (s. Tafel) ohne Aufschrift hinterlassen; man könnte denken, daß dieser Platz für irreversible kolloide Lösungen mit Teilchengrößen, welche den Gasmolekülen gleich sind, reserviert worden ist.

Die Originaltafel der Klassifikation kolloider Lösungen nach ihren Teilchengrößen von R. Zsigmondy werde ich Ihnen gleich zeigen.

Einteilung der kolloiden Lösungen nach R. Zsigmondy.

Die Tafel der Klassifikation von R. Zsigmondy kann man mittels folgenden Schemas darstellen:

Die historische Gerechtigkeit veranlaßt mich zu der Bemerkung, daß schon vor R. Zsigmondy einzelne Gelehrte (z. B. Wilh. Ostwald, W. Spring, Lobry de Bruyn, G. Bredig) sich über die kolloiden Lösungen in mehr oder weniger erschöpfender Form[1]) in dem Sinne geäußert haben, daß diese Zwischenstufen zwischen den Suspensionen und den wahren Lösungen darstellen; indem sie diese Äußerung machten, haben sie einen der beiden Pfeile auf dem oben angeführten Schema (S. 421) um 180° gedreht, wogegen sich die Anhänger beider Hypothesen der Lösungs- und der Suspensionshypothese der Kolloide energisch gesträubt haben.

§ 64. Weitere Entwicklung der Kristallinitätshypothese kolloid-amorpher Bildungen (bis 1905 einschließlich).

Die Hypothese von der Kristallinität der Systeme, die wir jetzt kolloid-amorphe nennen, welche M. L. Frankenheim mit innerster Überzeugung zum Ausdruck gebracht und mit der größten Beharrlichkeit verteidigt hat, welche Barré de Saint Venant und C. von Nägeli sowohl wie einige andere Zeitgenossen M. L. Frankenheims unterstützt haben, wurde, wie ich Ihnen oben bereits gesagt habe, von der Lehre von der Amorphie J. N. Fuchs' überwunden.

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie. I. Auflage. 21 (1909).

Doch müssen wir diesen Sieg J. N. Fuchs' über M. L. Frankenheim keineswegs in dem Sinne auffassen, als hätten sich sämtliche Gelehrten ohne jede Ausnahme den Ansichten Fuchs' angeschlossen.

Schon nach Verlauf von einigen Jahren, nachdem die Schriften Th. Grahams veröffentlicht wurden, ist im Journ. Russ. Chem. Ges. für den Jahrgang 1869 ein Artikel von I. Borschtzow[1]), Professor der Botanik an der Universität Kiew, unter dem Titel: „Über die Eigenschaften und den molekularen Aufbau einiger bei der Bildung pflanzlicher und tierischer Organismen mitwirkender kolloider Stoffe" erschienen; auf Grund paralleler Betrachtung und kritischer Analyse der Untersuchungen von Th. Graham, C. von Nägeli und anderen Gelehrten, welche bis 1869 veröffentlicht waren, ebenso wie auf Grund seiner eigenen Beobachtungen über die Diffusion der Kolloide ist der Verfasser dieses Artikels in bezug auf die Struktur der Kolloide zu den folgenden Schlüssen gekommen:

> „Die Kolloide bestehen aus kristallinischen komplizierten Teilchen, welche ungleiche Dimensionen haben und unsymmetrisch in der Substanz verteilt sind.
>
> Jedes dieser Teilchen ist seinerseits ein Aggregat noch kleinerer, ebenfalls kristallinischer Teilchen von bestimmter chemischer Zusammensetzung, welche durch eine sehr bedeutende Kohäsion in stabilem Gleichgewicht gehalten werden.
>
> Dagegen ist die Kohäsion zwischen den komplizierten kristallinischen Teilchen verhältnismäßig gering, aus welchem Grunde diese bis zu einem gewissen Grade beweglich sind.
>
> Jedes von den komplizierten kristallinischen Teilchen der Kolloide kann vollkommen ebenso reagieren wie ein chemisches Molekül.
>
> Die komplizierten kolloiden Teilchen ziehen Wasser nur mit ihrer Oberfläche und nicht mit ihrer ganzen Masse an.
>
> Bei der Absorption des Wassers verteilt sich dasselbe auf der Oberfläche der komplizierten kolloiden Teilchen ungleichmäßig.
>
> Die Wasserhülle hat die geringste Dicke an den Seiten stärkster Kohäsion zwischen den stofflichen Teilchen des Kolloids und umgekehrt die größte Dicke an den Stellen geringster Kohäsion."

[1]) Journ. Russ. Chem. Ges. **1**, 194—212 (1869). Referat: Koll.-Zeitschr. **2**, 244—246 (1908).

Aus den übrigen Schlußfolgerungen I. Borschtzows wären noch die zwei folgenden von Interesse:

Nach den Ansichten des russischen Gelehrten finden beim Auflösen der Kolloide, welche für die pflanzlichen und tierischen Organismen von Bedeutung sind, keine Erscheinungen eines vollkommenen, wirklichen Lösens, wie es bei den Kristalloiden der Fall ist, statt; das ist die erste Folgerung.

Die zweite Folgerung I. Borschtzows lautet: „Die Teilchengröße und die Diffusionsgeschwindigkeit der Kolloide stehen zueinander in einem bestimmten Verhältnis und zwar dem umgekehrten."

Aus den oben angeführten Zitaten ergibt sich klar, daß die Arbeit von I. Borschtzow in der Geschichte der Dispersoidologie nicht totgeschwiegen werden darf. I. Borschtzow ist einer der ersten Gelehrten gewesen, die die „innerste Molekularstruktur" der Kolloide, über welche Th. Graham geschrieben hat, aufzuklären suchten; dabei hat er die Mizellarhypothese organischer Kolloide von C. von Nägeli modifiziert und zwar in dem Sinne, daß er dieselbe einfach aus einer „Mizellarhypothese" in eine „Kristallinitätshypothese" umgewandelt hat.

Doch wäre zu bemerken, daß I. Borschtzow (ebenso wie C. von Nägeli) in seinen Anschauungen nicht auf die Höhe der weitumfassenden Ansichten M. L. Frankenheims gestiegen ist, denn die „Kristallinitätshypothese" von I. Borschtzow bezog sich ausschließlich (dasselbe bei C. von Nägeli) auf Kolloide, welche bei der Bildung pflanzlicher und tierischer Organismen mitwirken.

Zu den Erforschern, welche die Ansichten M. L. Frankenheims in mehr oder weniger vollem Maße geteilt haben, zählen u. a. auch die folgenden Namen: Otto Lehmann (1877), H. Ambronn (1888), W. Voigt (1889), P. Groth (1889), Lord Kelvin (1889), W. Nernst (1893), W. I. Wernadsky (1894), R. Abegg (1899) und W. W. Nikitin (1900).

Außer dem letztgenannten Gelehrten — und auch das nicht in vollem Maße — hat keiner der obengenannten Gelehrten die Kristallinitätshypothese kolloid-amorpher Bildungen ebenso weitumfassend, wie es M. L. Frankenheim getan hat, ausgedrückt; mehrere ehemalige Anhänger der Hypothese von M. L. Frankenheim (z. B. W. Nernst, P. Groth u. a.) haben dieselbe zugunsten der Amorphielehre von J. N. Fuchs, welche von G. Tammann (seit 1896) unterstützt wurde, aufgegeben; andere (z. B. R. Abegg)

haben sich gegen die Amorphie nur bestimmter Klassen von Stoffen geäußert u. dgl.

Die Anschauungen W. W. Nikitins stehen den Ansichten M. L. Frankenheims an Weite sehr wenig nach; sie sind ferner noch deswegen von besonderem Interesse, weil W. W. Nikitin der Kristallinitätshypothese eine größere Wahrscheinlichkeit verliehen hat, indem er für den Nachweis der Annehmbarkeit dieser Hypothese das bekannte Theorem der theoretischen Kristallographie „über die Unvereinbarkeit höherer Symmetriearten mit der Vorstellung physischer Homogenität eines starren Teilchensystems" ausgenutzt hat.

W. W. Nikitin führt den Beweis dieses Theorems auf, und schreibt dann auf Seiten 159—162 seines Kursus der Kristallographie folgendes[1]):

> „Unseren Schlußfolgerungen zuwider gibt uns die Erfahrung gewisse Andeutungen, daß es außer den abgeleiteten 32 Anordnungsformen der Teilchen in einem homogenen Stoffe noch eine umfangreiche Klasse physisch-homogener Stoffe gibt, welche eine unendlich hohe Symmetrie besitzen, d. h. für welche eine beliebige Richtung als Symmetrieachse von unendlich hoher Benennung und eine beliebige Fläche als Symmetriefläche betrachtet werden kann.
>
> Die Existenz derartiger Körper dürfte wohl von unserem Standpunkte aus betrachtet kaum zugelassen werden.
>
> Wir dürfen aber nicht vergessen, daß alle unsere Erwägungen sich auf ein starres, ständiges System bezogen haben, und daß, sobald wir die Annahme gemacht haben, daß sich die Teilchen in Bewegung befinden, die zu untersuchende Klasse von Stoffen sofort alle Rechte zu ihrer Existenz erwerben wird.
>
> Inwiefern wäre nun eine derartige Annahme zulässig?
>
> Wir sehen, daß an erster Stelle im Kreise der Stoffe, welche durch eine derartige höhere Symmetrie charakterisiert werden können, die Flüssigkeiten und die Gase zu nennen wären; doch hat man für diese, indem man von ganz anderen Veranlassungen ausgegangen ist, die kinetische Theorie geschaffen.
>
> Nur die Gläser und die Kolloide bieten ein Medium, welches die Teilchenbewegung nicht begünstigt, oder, um es

[1]) Kursus der Kristallographie, von Prof. Dr. W. W. Nikitin für die Studenten des St. Petersburger Berginstituts zusammengefaßt.

besser auszudrücken, dessen Eigenschaften mit der stetigen Bewegung der Teilchen nicht übereinstimmen.

Für solche Stoffe würde die Annahme allein geltend sein, daß ihre Homogenität eine scheinbare ist, daß das Auftreten dieser Homogenität von den Untersuchungsmethoden abhängig ist.

In der Tat können feinkörnige Anhäufungen oder Aggregate kristallinischer Stoffe zuweilen nur sehr schwer in einzelne homogene Körner zerlegt werden. Die wirksamste Differenzierungsmethode ist die Untersuchung in durchfallendem Lichte bei starken Vergrößerungen; man darf aber nicht vergessen, daß die Grenzen der uns zur Verfügung stehenden Vergrößerungen doch sehr eng sind.

Die hier auseinandergelegte Auffassung der Struktur der Gläser widerspricht allerdings einigen Daten der Physik und der Chemie, doch ist dieser Widerspruch kaum ein ganz kategorischer; im Gegenteil kann man diese Daten auch auf andere Weise kommentieren, wobei sich dieselben in vollkommenem Einklang mit unseren Ansichten befinden werden.

Wenn wir uns an diese Auffassung von der Struktur der Gläser halten, können wir für die außerordentlich kleinen Körner, aus welchen die Gläser bestehen, und auch für die Teilchen selbst eine beliebige der 32 abgeleiteten Symmetriearten als möglich betrachten.

Dagegen wäre bei Stoffen mit beweglichen Teilchen eine andere Symmetrieart der Teilchen außer der unendlich hohen wohl wenig wahrscheinlich; denn bei allen anderen Arten würden die Bewegungen der Teilchen gewissermaßen beschränkt sein, die Teilchen könnten nur gleiten, indem sie sich selber parallel bleiben.“

Die Äußerungen von W. W. Nikitin haben zu zahlreichen Erwiderungen Anlaß gegeben, obgleich seine Ansichten weniger weitreichend waren als die Ansichten M. L. Frankenheims, welcher, wie Ihnen bereits bekannt, auch die Teilchen feiner Suspensionen (die man später kolloide Lösungen nannte) für kristallinisch gehalten hat; dagegen hat sich W. W. Nikitin auf die Be-

hauptung der Kristallinität nur einer einzigen Form des kolloiden Zustands, der gallertartigen Systeme oder Gallerten, beschränkt.

Im Jahre 1905 hat auch R. Zsigmondy in seinem Buch „Zur Erkenntnis der Kolloide" einen Versuch gemacht, die Kristallinitätshypothese auf die Aufklärung des Bildungsprozesses irreversibler kolloider Lösungen anzuwenden. Zweifellos hat R. Zsigmondy die Arbeiten von M. L. Frankenheim im Original nicht gelesen, er hat von diesen Arbeiten überhaupt nichts gewußt; ich berufe mich auf R. Zsigmondy selbst (S. 171 l. c.), wo er nur von der „Mizellarhypothese" von C. von Nägeli spricht.

Was die Überzeugung von der Richtigkeit der Kristallinitätshypothese anbelangt, so ist der kolossale Unterschied in dieser Hinsicht zwischen M. L. Frankenheim und R. Zsigmondy auffallend.

In dem Gedankengang und in den Folgerungen M. L. Frankenheims läßt sich eine vollkommene Sicherheit und eine mächtige Überzeugungskraft fühlen; man sieht sofort, daß M. L. Frankenheim eine ganze Reihe Versuche mit dem Niederschlagen praktisch unlöslicher Stoffe ausgeführt hat, und daß er seine Kristallinitätshypothese mit der ganzen Kraft seines Geistes gegen alle Angriffe zu verteidigen bereit ist.

Dagegen beeilt sich R. Zsigmondy, kurz nachdem er sich für die Kristallinität der Teilchen in kolloiden Lösungen ausgesprochen hat, durch eine Bemerkung zu betonen, daß er eigentlich auf die Kristallinitätshypothese kein großes Gewicht legt.

> „Ich möchte hier", schreibt R. Zsigmondy, „ausdrücklich hervorheben, daß ich auf diese Vorstellung kein großes Gewicht lege und sie ohne weiteres fallen lassen würde, wenn sie durch eine bessere ersetzt werden könnte[1]."

Es ist Ihnen, meine Herren, aus den vielen Zitaten aus M. L. Frankenheims Werken schon bekannt, daß dieser hervorragende Naturforscher sich den Mechanismus der Bildung feiner Suspensionen praktisch unlöslicher Stoffe (welche man später kolloide Lösungen genannt hat), die nach ihrer Durchsichtigkeit von gewöhnlichen Flüssigkeiten nicht zu unterscheiden waren, wie folgt vorgestellt hat.

Beim Zusammengießen verdünnter reagierender Lösungen bilden sich in der ganzen Masse der Flüssigkeit feinste, mikroskopisch

---

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide 137, Fußnote 1.

unsichtbare Kriställchen. Diese Kriställchen sind so außerordentlich klein und reflektieren so wenig Licht, daß die Flüssigkeit trotz ihrer Gegenwart nicht trübe erscheint; und wenn diese Kriställchen gefärbt sind, so hat die feine Suspension das äußere Aussehen einer homogen gefärbten Flüssigkeit.

Ferner wußte M. L. Frankenheim sehr gut, daß bei langsamer Abscheidung Kristalle von größeren Dimensionen erhalten werden usw. usw. (Siehe obenangeführte Zitate aus M. L. Frankenheims Schriften.)

Wenn Sie sich das alles ins Gedächtnis zurückrufen wollen, wird Ihnen klar sein, nachdem ich Ihnen einige Zeilen [1]) aus dem obenerwähnten Buche R. Zsigmondys vorgelesen habe, wie nahe die Kristallinitätshypothese von R. Zsigmondy der von M. L. Frankenheim eigentlich steht.

„Wie der Golddampf in einer sehr heißen Röhre zunächst in homogener Zerteilung ,so befindet sich auch das in Wasser reduzierte Gold im ersten Moment in homogener Zerteilung. Diese Zerteilung hat bei gewöhnlicher Temperatur weder in der erwähnten Röhre noch im wassererfüllten Becherglas Bestand: in beiden Fällen bilden sich bei genügender Konzentration des Metalles kristallisierte Massen desselben.

Während wir aber bei Golddampf bis jetzt kein Mittel kennen, den ursprünglichen Zerteilungszustand aufrecht zu erhalten, so besitzen wir solche Mittel, welche, wenn auch nicht immer vollkommen, so doch annähernd diese Wirkung ausüben, wenn das Gold in flüssigen Medien reduziert wird. Eines dieser Mittel besteht in einer weitgehenden Verdünnung des Reduktionsgemisches.

Aus konzentrierten Goldchloridlösungen kann man bei der Reduktion des Metalles zuweilen wohlausgebildete makroskopische Kristalle erhalten. Halten wir an dieser Kristallisationsfähigkeit des Goldes fest, so wird es klar, daß die Kristalle um so kleiner werden müssen, je weiter wir die Flüssigkeit verdünnen, und je mehr Kristallisationszentren in der Flüssigkeit gebildet werden. Führen wir die Reduktion bei sehr weitgehender Verdünnung so durch, daß fast momentan das ganze Chlorid in metallisches Gold überführt wird, so

---

[1]) l. c. 136—137.

werden sich solche Zentren in ungeheuerer Anzahl gleichzeitig ausbilden, und der ganze Metallgehalt der Flüssigkeit wird entweder schon bei ihrer Bildung oder durch ihr Wachstum erschöpft werden; im ersten Falle würden wir eine nahezu homogene Flüssigkeit mit amikroskopischen Teilchen, im letzteren eine solche erhalten, welche je nach der Größe der gebildeten Kristalle, Amikronen oder Submikronen enthält.

Tatsächlich enthält ja jeder Tropfen einer kolloidalen Goldlösung der letzteren Art Milliarden von Einzelteilchen, die auf das Vorhandensein einer außerordentlich großen Zahl von Keimen bei der Reduktion schließen lassen; noch viel größer muß aber die Zahl der Goldteilchen und der Keime in den nahezu homogenen Goldlösungen sein. Daß diese Teilchen nicht zu Boden sinken können, ist ganz klar, denn ein beginnendes Absetzen wurde nur in einem Falle bei 30 $\mu\mu$ bebeobachtet; vollständig absetzende Suspensionen enthalten aber Goldteilchen von 80—200 $\mu\mu$ und von noch beträchtlicherer Größe.

Als eine mit solchen winzigen, hypothetischen Kriställchen durchsetzte Flüssigkeit können wir uns die kolloidale Metalllösung vorstellen.“

Die in dem angeführten Fragmente klargelegten Anschauungen in bezug auf den Prozeß des Niederschlagens von Gold werden von R. Zsigmondy (S. 170—176 l. c.) auf analoge Prozesse des Niederschlagens auch anderer praktisch unlöslicher Stoffe verallgemeinert. So sehen Sie also, meine Herren, daß R. Zsigmondy die Meinung aufrecht erhält, daß bei dem Niederschlagen praktisch unlöslicher Stoffe vermittels chemischer Reaktionen bei äußerst schwachen Konzentrationen der reagierenden Lösungen feine Suspensionen (mit anderen Worten kolloide Lösungen) kleinster Ultramikrokristalle und aus konzentrierten reagierenden Lösungen große, zuweilen sogar mit unbewaffnetem Auge sichtbare Kristalle (makroskopische Kristalle) entstehen. Bei mittleren Konzentrationen entstehen nach R. Zsigmondy Kristalle von mittleren Dimensionen, wobei R. Zsigmondy die Voraussetzung macht, daß bei dem Verdünnen der reagierenden Lösungen die Anzahl der Kristallisationszentren wächst.

Diese Anschauungen R. Zsigmondys (mit der Ausnahme einer einzigen, welche mit der Anschauung M. L. Frankenheims identisch ist, nämlich der Auffassung des Mechanismus der Bildung

feiner Suspensionen unlöslicher Stoffe aus sehr schwachen reagierenden Lösungen) stehen mit allen meinen Versuchen über das Niederschlagen von Stoffen, welche unter die Bedingungen einer wirklichen praktischen Unlöslichkeit gebracht worden waren, in vollem Widerspruch. Die Ansichten R. Zsigmondys stimmen (mit Ausnahme des Gebiets reagierender Lösungen von sehr schwachen Konzentrationen) mit den Schemata der kolloiden Synthese, die ich Ihnen, meine Herren, seinerzeit vorgeführt habe, nicht überein, und ich bin gezwungen, die Ursachen dieses Widerspruchs aufzuklären.

Diese Ursachen, meine Herren, sind ganz einfach.

R. Zsigmondy hat die Prozesse des Niederschlagens von Gold durch Reduktion von Goldchloridlösungen mittels Formaldehyd oder Phosphor (ätherische Lösung) selbständig untersucht und die erhaltenen Resultate ganz einfach als auch für andere Fälle des Niederschlagens nicht nur von Metallen, sondern auch von anderen in Wasser praktisch unlöslichen Stoffen geltend angenommen. Eben darum, daß R. Zsigmondy sich auf eine Verallgemeinerung beschränkt hat und selbst andere Niederschlagensvorgänge unslöslicher Stoffe nicht untersucht hat, ist der Widerspruch mit den Tatsachen entstanden.

Sie haben gesehen, meine Herren, daß man sogar bei dem Niederschlagen von $BaSO_4$ aus wässerigen Lösungen von beliebigen Konzentrationen keine mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Kristalle erhalten kann, wenn man sich auf nicht allzulange Zeitperioden beschränkt, oder wenn man nicht die Methode des langsamen Zueinanderbringens der Lösungen angewandt hat.

Aus konzentrierten reagierenden Lösungen wird $BaSO_4$ in sehr hochdispersem Zustande, und nicht in der Form von Makrokristallen erhalten, obgleich $BaSO_4$ in Wasser um das Mehrfache löslicher ist als Gold.

Wie ließe sich nun die Tatsache erklären, daß man zuweilen das Gold in größeren Kristallen bei Reaktionen in konzentrierten Lösungen erhalten kann?

Das Gold kann ebenso wie jeder praktisch unlösliche Stoff aus konzentrierten reagierenden Lösungen in der Form von größeren Kristallen nur in den Fällen erhalten werden, wenn seine Herstellungsreaktion in konzentrierten Lösungen langsamer verläuft als in verdünnten, oder wenn seine Löslichkeit durch An-

wesenheit von anderen Stoffen in der Lösung (Reaktionskomponenten oder Reaktionsprodukte) erhöht wird, oder überhaupt bei anomalem Verlauf[1]) des Niederschlagungsprozesses.

Bei normalem Verlauf des Reaktionsprozesses d. h. bei wachsender Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration verläuft das Niederschlagen der Stoffe, welche wirklich unter die Bedingungen praktischer Unlöslichkeit gebracht worden sind, wie ich Ihnen bereits mitgeteilt habe, nach einer Kurve, welche im Laufe gewisser, durchaus meßbarer Zeitperioden sich ausschließlich im ultramikroskopischen Gebiete befindet. Das sind gerade die Bedingungen, welche für die kolloide Synthese den idealen nahe kommen.

In wie hohem Grade Gold praktisch unlöslich sein mag, so wird doch bei genügend starker Verdünnung (diese Verdünnung ist natürlich äußerst groß) der Goldchloridlösung durch Reduktion schon eine wahre Goldlösung enthalten; bei kleinerer Verdünnung wird eine gesättigte wahre Lösung dieses Stoffes erhalten. Bei noch kleineren Verdünnungen entstehen schwach übersättigte Goldlösungen, in denen (man denke sich dabei immer sehr große Volumina der Lösung) im Laufe der Zeit nur sehr wenige Ultramikrokristallisationszentren (trotz des großen Volumens der Lösung) entstanden sind; selbstredend muß es deren bei größeren Übersättigungen etwas mehr geben. Wenn die Volumina derartiger übersättigter Goldlösungen sehr groß gewesen sind, so scheiden sich aus denselben nach Verlauf von sehr großen Zeitperioden deutliche Goldkristalle aus.

Kolloide Goldlösungen, welche bei einer sehr großen Anzahl Kristallisationszentren entstehen, werden bei bedeutend größeren Konzentrationen (obgleich diese Konzentrationen, absolut genommen, klein sind) als die oben erwähnten übersättigten Goldlösungen, welche mit der Zeit nur wenige Kristallisationszentren ausscheiden, erhalten.

Meine Herren! Die Metalle zeigen gar keine Absonderlichkeiten von qualitativem Charakter bei ihrem Niederschlagen durch Reduktion aus Lösungen, vorausgesetzt, daß die Reduktionsreaktion ebenso momentan verläuft wie die Reak-

[1]) Ausführlicher darüber siehe: P. P. von Weimarn, Studien über dispersoide Synthese des Goldes. Koll.-Zeitschr. **33**, **74**, **228** (1923).

tion doppelter Umsetzung (z. B. $BaCl_2 + K_2SO_4$ u. dgl. in wässerigen Alkohol), und daß die Reaktionsgeschwindigkeit normalerweise mit der Konzentration der reagierenden Lösungen steigt.

Es ist natürlich, daß in den in Betracht kommenden normalen Fällen des Niederschlagens von Stoffen die verschiedenartigen Nebenprozesse[1]) ausbleiben müssen, welche entweder eine abnorme Vergrößerung der Zahl der Kristallisationszentren bei kleinen Konzentrationen oder eine abnorme Verminderung der Zahl dieser Zentren bei großen Konzentrationen der reagierenden Lösungen hervorrufen. Das behaupte ich nicht auf Grund irgendwelcher Theorie, sondern auf Grund der Erfahrung; ich habe z. B. das Reduzieren von Silber nach der von mir etwas umgeänderten Methode von Carey Lea untersucht, und dabei habe ich in dem Intervall der Konzentrationen der $AgNO_3$-Lösungen zwischen N/2000 und M/1 kolloide Lösungen resp. kolloid-lösliche Niederschläge erhalten, was dem Prozesse des Niederschlagens von $Al(OH)_3$ in Wasser, von $BaSO_4$ in alkohol-wässerigem Medium u. dgl. vollkommen entspricht.

In allen Fällen des Niederschlagens von Stoffen, welche wirklich unter die Bedingungen praktischer Unlöslichkeit gebracht waren, verändert sich, wenn die Reaktionen wirklich momentan und normal (im Sinne der Geschwindigkeit usw.) verlaufen, die Korngröße des Niederschlags im Laufe von bestimmten, durchaus meßbaren (zuweilen sehr langen) Zeitperioden nur innerhalb der Grenzen des ultramikroskopischen Gebiets.

Die Entstehung von großen Kristallen praktisch unlöslicher Stoffe wird — damit habe ich Sie, meine Herren, schon früher bekannt gemacht — bei Verwendung relativ konzentrierter reagierender Lösungen — das war bereits zu Zeiten M. L. Frankenheims wohlbekannt — durch künstliche Verzögerung des Reaktionstempos (z. B. durch Erschweren der Diffusion der einen Lösung in die andere) erzielt.

Ich glaube, die angeführten Erklärungen genügen, um den Widerspruch zwischen meinen Versuchen und den Ansichten R. Zsigmondys in bezug auf den Verlauf des Niederschlags-

---

[1]) Ausführlicher darüber siehe: P. P. von Weimarn, Studien über dispersoide Synthese des Goldes. Koll.-Zeitschr. **33**, **74**, **228** (1923), und „Über dispersoide Synthese". Kolloidchem. Beih. (1924).

prozesses praktisch unlöslicher Stoffe unter progressiver Steigerung der Konzentration der reagierenden Lösungen (ausführlicher in meinen weiteren Vorträgen) als erledigt zu betrachten; nun kann ich auf das Thema der Anwendung, welche R. Zsigmondy der Kristallinitätshypothese gegeben hat, zurückkommen.

Über die Struktur der Gallerten schreibt R. Zsigmondy (l. c. 170):

> „Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß die Kolloide, selbst wenn sie Gallerten bilden, zuweilen aus submikroskopischen oder amikroskopischen Kriställchen zusammengesetzt sein können. Solche Kriställchen mit ihren Wasserhüllen müssen ein ganz anderes Verhalten zeigen wie die gewöhnlichen mikroskopischen Kristalle."

Wenn Sie einerseits die Ausdrücke: „Es scheint nicht unwahrscheinlich" und „zuweilen" beachten und andererseits sich des sicheren Tons der Erwägungen M. L. Frankenheims, wenn er über die Kristallinität der Gallerten spricht, entsinnen wollen, werden Sie gewiß mit mir einverstanden sein, daß Frankenheim von der Richtigkeit der Kristallinitätshypothese wirklich fest überzeugt war, wogegen R. Zsigmondy sich gehütet hat, diese in einigermaßen kategorischer Form zu definieren.

Dessen ungeachtet und insbesondere, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß R. Zsigmondy von den Arbeiten M. L. Frankenheims gar nichts wußte, müssen wir R. Zsigmondy (1905) das Verdienst der Wiedereinführung (es sollen auch J. Borschtzow (1869) und W. W. Nikitin (1900) erwähnt werden) der Kristallinitätshypothese in die Lehre von den Kolloiden zuschreiben.

Doch indem wir dieses Verdienst anerkennen, sind wir verpflichtet, meine Herren — dazu zwingt uns die historische Gerechtigkeit — die Meinung aufrecht zu erhalten, daß Moritz Ludwig Frankenheim alle Rechte gehören, sowohl als Urheber der Kristallinitätshypothese kolloid-amorpher Bildungen wie auch als einer der ersten Forscher anerkannt zu werden, welche verhältnismäßig richtig den Mechanismus der Entstehung feiner Suspensionen praktisch unlöslicher Stoffe (welche später kolloide Lösungen genannt wurden) erklärt haben.

Meine Herren! Die Bürger eines Staats sind bei ihrer Rechtfertigung vor dem Gerichte nicht berechtigt, sich auf die Unkenntnis der Gesetze ihres Landes zu berufen; ebensowenig sind

die Gelehrten berechtigt, sich auf die Unkenntnis der Geschichte der Wissenschaft zu berufen: die Rechte und die Ehre eine Hypothese aufgestellt zu haben oder der Wissenschaft neue Tatsachen geliefert zu haben, müssen immer demjenigen zugewiesen werden, der der erste gewesen ist. Es liegt in der Objektivität des historischen Urteils, wenn in dieser Hinsicht eine Ungerechtigkeit begangen wurde, Recht und Gerechtigkeit auch nach dem Tode des Forschers widerfahren zu lassen.

In demselben Jahre (1905), als das oben erwähnte Buch von R. Zsigmondy „Zur Erkenntnis der Kolloide" erschien, sind zwei französische Gelehrte A. Cotton und H. Mouton[1]) zu dem Schlusse gekommen, daß die Kristallinitätshypothese der sog. magnetischen Doppelbrechung die einfachste Erklärung gibt.

Nachdem wir nun die geschichtliche Entwicklung der Kristallinitätshypothese von M. L. Frankenheim bis Ende 1905 verfolgt haben, müssen wir die Tatsache feststellen, daß die experimentelle Begründung dieser Hypothese seit den Zeiten Frankenheims äußerst wenig fortgeschritten ist.

R. Zsigmondy, welcher mit großer Vorsicht diese Hypothese in die Lehre von den Kolloiden wieder eingeführt hat, hat für ihre Begründung und für ihre Umwandlung in eine Kristallinitätstheorie keine systematischen Versuche angestellt, obgleich R. Zsigmondy auf den Wegen, welche von der Kristallinitätshypothese gewiesen werden, der Gewinnung interessanter Gebilde, an denen man „am besten den Einfluß des Zerteilungsgrades auf die Eigenschaften eines Körpers studieren könnte" (l. c. 173), entgegensah. R. Zsigmondy ist der Meinung gewesen, daß „ein eingehendes Studium in dieser Richtung noch manche wertvolle Erkenntnis zutage zu fördern verspricht"; über seine eigenen Erwägungen in dieser Richtung äußert sich R. Zsigmondy wie folgt: „Hier ist bloß ein unvollständiger Anfang darin gemacht worden (l. c. 173).

Was die theoretische Begründung der Kristallinitätshypothese M. L. Frankenheims anbelangt, so wurde dieselbe, wie bereits mitgeteilt, von W. W. Nikitin im Jahre 1900 gegeben.

Sie können an mich die Frage richten, meine Herren: Welche der beiden Auffassungen kolloid-amorpher Bildungen, der Fran-

---

[1]) A. Cotton et H. Mouton, C. r. **141**, 317 (1905); „Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques", 198, Paris 1906.

kenheimschen und der Fuchs-Tammannschen, ist im Jahre 1905 die herrschende gewesen?

Ganz bestimmt muß ich sagen: es ist die letztgenannte gewesen.

So schreibt z. B. der berühmte Kristallographe und Mineraloge P. Groth, ein ehemaliger Anhänger der Kristallisationshypothese M. L. Frankenheims, in der vierten Auflage (1905) seiner „Physikalischen Kristallographie":

> „Die homogenen Körper zerfallen in zwei Klassen: 1. solche, in denen nicht nur alle Stellen, sondern auch alle Richtungen gleichwertig sind, d. h. in welchen die verschiedenen Richtungen durch keine physikalische Eigenschaft des Körpers unterschieden werden können. Diese Körper nennt man amorphe, weil sie keine eigene Gestalt besitzen, oder isotrope, weil sie jede Art von Bewegungen nach allen Richtungen gleichartig fortpflanzen. Hierher gehören alle Gase und Dämpfe, fast alle tropfbaren Flüssigkeiten, endlich eine Anzahl sog. „fester" Körper wie Kolloide, Harze, Gläser, welche von tropfbaren Flüssigkeiten nicht scharf getrennt sind."

§ 65. War die Voraussetzung für die Allgemeinheit der kolloiden Zustände der Materie vom Standpunkte der Suspensionshypothese und von dem der Lösungshypothese aus möglich? Wahrscheinlichkeit der Allgemeinheit des kolloiden Zustands als Konsequenz der immer wachsenden Anzahl der in kolloidem Zustande erhaltenen Stoffe. Gedanken über die Allgemeinheit des kolloiden Zustands, welche bis Anfang 1906 ausgesprochen wurden.

Der Ausdruck „kolloider Zustand" kommt zum erstenmal in den klassischen Arbeiten Th. Grahams vor; z. B. ein Kapitel seiner ersten Abhandlung über Kolloide trägt den Titel „Über den Kolloidalzustand der Materie". Was hat nun Th. Graham unter dem Ausdrucke „kolloider Zustand der Materie" eigentlich gemeint? Hat er sich dabei einen ebenso allgemeinen Zustand der Materie, wie z. B. den gasförmigen oder einen weniger allgemeinen, wie man sich z. B. bis zuletzt den metallischen oder den metalloiden Zustand der Materie[1]) vorgestellt hat, gedacht? Wenn

[1]) Ich halte diese Zustände für durchaus allgemeine Zustände der Materie. P. P. von Weimarn, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **46**, 1919 (1914); **46**, 1938 (1914); **47**, 2208 (1915); **48**, 1295, 1314 (1916).

man ausschließlich die Antithesen Th. Grahams ins Auge fassen will, so hat man zu schließen, daß Th. Graham den Begriff des „kolloiden Zustands der Materie“ in noch engerem Sinne als den des metalloiden und des metallischen Zustands aufgefaßt hat; denn Sie wissen sehr gut, daß z. B. Antimon, Arsen, Selen, ebensogut in metallischem wie auch in metalloidem Zustande erhalten werden können.

Wenn man jedoch die wenigen Stellen in Th. Grahams Abhandlungen in Betracht zieht, wo er die Unterschiede zwischen dem kolloiden und dem kristalloiden Zustande schon nicht mehr hervorhebt, sondern auch die gemeinschaftlichen Züge dieser beiden Zustände einzusehen geneigt ist, so sieht man, daß der obige Schluß nicht vollkommen richtig ist. Besonders wenn man die Äußerungen Th. Grahams über die Kolloidität des Eises und über Albuminkristalle beachtet, muß man annehmen, daß sich Th. Graham unter dem „kolloiden Zustande der Materie“ etwas Weitgehenderes vorgestellt haben könnte, als man unter den Begriffen des metallischen und des metalloiden Zustands zu verstehen pflegt.

Es ist ja bekannt, daß Th. Graham das Albumin zu den Stoffen, welche „in der Klasse der Kolloidsubstanzen eine so hohe Stelle einnehmen“, zählte, und immerhin hat er zugegeben, daß auch dieser Stoff eine „extreme Abweichung von seinem normalen Zustand“ zeigt und in der Form von Kristallen auftreten kann. Ebenso hat Th. Graham zugegeben, daß ein typisches Kristalloid — das Eis — „so paradox diese Angabe auch scheinen mag“, unter geeigneten Bedingungen kolloide Eigenschaften zeigt.

Wenn man diese beiden Beispiele (das Eis und das Albumin) heranzieht, kann man denken, daß Th. Graham es für möglich gehalten hat, daß der kolloide und der kristalloide Zustand möglicherweise weniger scharf als der metallische und der metalloide voneinander getrennt sind.

Selbstverständlich ist Th. Graham nie so weit gegangen, sich den kolloiden Zustand als einen allgemeinen vorzustellen, wie den festen oder gasförmigen.

Wollen wir jetzt versuchen, meine Herren, die Frage aufzuklären, ob es möglich ist, die Allgemeinheit des kolloiden Zustands vorauszusetzen, wenn man diesen Zustand vom Standpunkte der Suspensionshypothese oder von dem der Lösungshypothese aus betrachtet.

Ich werde diese Frage zuerst von dem Standpunkte der Suspensionshypothese beleuchten.

Die Suspensionshypothese faßt die kolloiden Lösungen als äußerst feine Suspensionen fester oder flüssiger Teilchen (feine Emulsionen) auf. Es ist einleuchtend, daß es für die Existenz solcher Suspensionen eine notwendige Voraussetzung ist, daß der Stoff, aus welchem die suspendierten Teilchen bestehen, in dem flüssigen Medium, in welchem sich diese Teilchen in Suspension befinden, unlöslich oder wenig löslich sei. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, und die Teilchen gut löslich gewesen wären, so würden sich dieselben natürlich auflösen; wir würden es also nicht mit einer feinen Suspension, sondern mit einer wahren Lösung zu tun haben. Hieraus folgt, daß nach der Suspensionshypothese die sich in kolloidem Zustande befindenden Stoffe in der betr. Flüssigkeit unlöslich oder wenig löslich sind. Diese Flüssigkeit kann selbstverständlich ebensogut ein chemisch einheitlicher Stoff sein, z. B. Wasser, wie auch eine gesättigte Lösung desselben Stoffes, dessen Suspension herzustellen ist.

Um meinen Gedanken verständlicher zu machen, will ich sagen, daß grobe instabile Suspensionen von Goldkristallen in Wasser ebenso existenzfähig sind wie grobe Suspensionen von NaCl-Kristallen in gesättigter wässeriger Lösung desselben Salzes.

Die durch die zwei obigen Beispiele angedeutete Existenzfähigkeit instabiler grober Suspensionen von Stoffen ist aber natürlich kein Beweis für die Existenzfähigkeit stabiler feiner Suspensionen (nach der Suspensionshypothese: kolloider Lösungen), z. B. kolloider Lösungen von NaCl in seinen bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen.

Da die Untersuchungen größtenteils bei Zimmertemperaturen ausgeführt wurden, so lag es nahe, daß einzelne Forscher zum Schluß kommen konnten (sobald sich die Beobachtungen über sehr niedrige Temperaturgebiete erstrecken, ist dieser Schluß bei weitem nicht richtig; siehe oben), daß für die Existenz feiner Suspensionen die geringe Löslichkeit des Stoffes gerade in chemisch einheitlichen Flüssigkeiten eine der notwendigen Bedingungen ist.

Nach allem dem, was Ihnen, meine Herren, aus meinem Vortrage bekannt geworden ist, könnte man denken, daß, indem man aus der Suspensionshypothese ausging, der Schluß leicht zu ziehen wäre, daß ein jeder Stoff, sobald er unter die Bedingungen äußerst

geringer Löslichkeit gebracht wird, zu einem Kolloide wird, oder mit anderen Worten, daß der kolloide Zustand eine allgemeine Eigenschaft der unter die Bedingungen äußerst geringer Löslichkeit gebrachten Stoffe ist.

Wie einfach dieser Schluß auch erscheinen mag — natürlich erst nach den Mitteilungen, die ich Ihnen gemacht habe —, so haben doch die Anhänger der Suspensionshypothese, welche sehr gut wußten, daß für die Existenz der Suspension eine äußerst geringe Löslichkeit des in Suspension befindlichen Stoffes erforderlich ist, den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands experimentell nicht begründet und keine allgemeinen Regeln kolloider Synthese für beliebige Stoffe aufgestellt. Historisch ist dies ganz begreiflich. Die Forscher hatten ihre Aufmerksamkeit ausschließlich den kolloiden Lösungen zugewandt, und es fehlte ihnen die klare Vorstellung davon, daß man von einem kolloiden Niederschlage durch geeignete Abänderung der physikalisch-chemischen Niederschlagsbedingungen sehr leicht zu kolloiden Lösungen gelangen kann.

Stellen Sie sich vor, meine Herren, irgendein Vertreter der Suspensionshypothese sei zum Schlusse gekommen, daß die geringe Löslichkeit eines Stoffes eine genügende Bedingung ist, um eine feine Suspension, resp. eine kolloide Lösung zu erhalten (was von den Standpunkten der Suspensionshypothese aus dasselbe ist).

Dieser Vertreter will nun seinen Schluß durch einen Versuch prüfen, wozu er einerseits $BaSO_4$ in wässerigem Medium (Reaktion: $Ba(CNS)_2 + MnSO_4$) und andererseits $CuCl_2$ in ganz wasserfreiem Benzol (Reaktion: HCl-Gas + oleinsaures Kupfer) nimmt; er wird die folgenden Resultate erhalten:

$BaSO_4$ Konz. ca. M/6000	$CuCl_2$ Konz. ca. M/10000
Es wird eine opaleszierende Flüssigkeit 6—8 Stunden nach dem Zusammengießen der reagierenden Lösungen erhalten. Fast vollkommene Abklärung der Suspension (der größte Teil der suspendierten Teilchen hat sich abgesetzt) erst nach ca. 24 Stunden.	Nach 5 Minuten zahlreiche Flokken in der ganzen Masse der Flüssigkeit, welche sich rasch zu Boden setzen.

Aus diesem Versuchsresultat (solcher Vergleichsversuche könnte ich eine ganze Menge anführen) kann der Vertreter der Suspen-

sionshypothese nur den einzigen Schluß ziehen, daß bei geringerer Löslichkeit ($CuCl_2$) die feinen Suspensionen gar nicht stabil sind, und daß bei größerer Löslichkeit ($BaSO_4$) die suspendierten Teilchen, obgleich sie verhältnismäßig groß sind, längere Zeit in der Flüssigkeit suspendiert bleiben.

Es ist klar, daß es für den Vertreter der Suspensionshypothese gar nicht so leicht war, den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands experimentell zu begründen, sobald er sich diesen Zustand als den Zustand kolloider Lösungen vorstellte; auch wäre es für ihn kaum leichter gewesen, die Regeln für die kolloide Synthese eines beliebigen Stoffes zu geben.

Dazu mußte man (so habe ich es seit der zweiten Hälfte 1905 gemacht) eine ganze Reihe systematischer Versuche anstellen, um zu dem Begriffe „relativer Konzentrationen" (die Konzentration der Lösung im Verhältnis zu der Löslichkeit des Stoffes) zu gelangen und den Zusammenhang zwischen den beiden Formen des kolloiden Zustands, den kolloiden Lösungen und den kolloiden Niederschlägen zum Vorschein zu bringen.

Ich glaube, meine Herren, daß Ihnen nun ganz klar geworden ist, daß es zur Aufstellung von allgemeinen Regeln für die kolloide Synthese eines beliebigen Stoffes bei weitem nicht genügt, um diesen Stoff in Form einer irreversiblen kolloiden Lösung zu erhalten, bloß auf die Notwendigkeit einer geringen Löslichkeit dieses Stoffes hinzuweisen.

Nun erhebt sich eine andere Frage: ob man von dem Standpunkte der Suspensionshypothese auf die Allgemeinheit des temperatur-reversiblen kolloiden Zustands (z. B. des Systems Wasser + Gelatine u. dgl.) schließen könnte.

Selbstverständlich war dies unmöglich, solange man z. B. die Gelatine als einen in Wasser löslichen Stoff betrachtete.

Jetzt wollen wir die Frage nach der Allgemeinheit des kolloiden Zustands von dem Standpunkte der Lösungshypothese aus zu beleuchten versuchen.

Daß solch ein Gedanke bei den Anhängern der Lösungshypothese entstehen konnte, ist schon deswegen klar, weil es einigen Forschern gelang nachzuweisen, daß ein und derselbe Stoff bei spontanem Auflösen in zwei verschiedenen Flüssigkeiten in der einen eine wahre Lösung, in der anderen dagegen eine kolloide Lösung ergibt. So hat z. B. F. Krafft (1896) darauf hingewiesen,

daß die Salze höherer Fettsäuren beim Auflösen in Wasser kolloide Lösungen und beim Auflösen in Alkohol kristalloide Lösungen geben (z. B. Natriumoleat); eine ähnliche Wirkung der Natur des Lösungsmittels hat F. Krafft auch bei Salzen anderer Art, z. B. beim Hexadekylenaminchlorhydrat ($C_{16}H_{33}NH_2Cl$), beobachtet [1]).

Ebenso hat F. Krafft (1894—1899) an den Salzen der Fettsäuren sowohl den Einfluß des steigenden Molekulargewichts wie auch der steigenden Konzentration dieser Salze auf das Auftreten kolloider Eigenschaften bei den wässerigen Lösungen dieser Salze festgestellt.

Es wurde z. B. durch Versuche bestätigt, daß die Salze höherer Fettsäuren in konzentrierten Lösungen keine Erhöhung des Siedepunkts zeigen (innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Messungen), wogegen bei weniger konzentrierten Lösungen diese Erhöhung ganz merklich ist.

Ich will mich nicht bei der Frage aufhalten, wie diese Tatsachen von dem Standpunkte der Suspensionshypothese aus kommentiert werden könnten; denn es ist meine Absicht nur darauf hinzuweisen, daß auch die Vertreter der Lösungshypothese eigentlich Anlaß genug gehabt haben, um auf den Gedanken einer weitgehenderen Auffassung des kolloiden Zustands, als sie Th. Graham hatte, zu kommen.

Es könnten z. B. einige Vertreter der Lösungshypothese auf die Vorstellung kommen, daß, wenn der kolloide und der kristalloide Zustand nicht nur von dem zu lösenden Stoffe, sondern zugleich auch von der Natur des Lösungsmittels abhängig sind, wahrscheinlich zwischen dem Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoffe auch derartige physikalisch-chemische Verhältnisse existieren müssen, unter denen ein kristalloider Stoff zu einem Kolloide wird und umgekehrt. Doch war die Ableitung solcher Bedingungen ohne eingehende experimentelle Untersuchung der Prozesse des Auflösens, und vor allen Dingen der Kristallisation und der Verflüssigung (Entmischung) sehr schwer. Darum ist mir kein einziger Fall einer theoretischen oder experimentellen Begründung des Satzes von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands seitens irgendeines Vertreters der Lösungshypothese bekannt.

---

[1]) Paterno (1889) äußerte ähnliche Anschauungen in bezug auf Tanninlösungen in Wasser (kolloid) und in Essigsäure (kristalloide), doch hat sich dies später als falsch erwiesen (S. E. Paterno und G. Salimei, Koll.-Zeitschr. **13**, 81 (1913)).

Die Resultate meiner Untersuchungen über den temperaturreversiblen kolloiden Zustand sind Ihnen, meine Herren, bereits bekannt; außerdem will ich in meinem zweiten Vortrage noch einige ergänzende Daten bezüglich dieser Frage mitteilen.

Von irgendwelchen Hypothesen ganz unabhängig mußte der Gedanke von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands, in dem Maße wie die Anzahl der in kolloiden Zustande erhaltenen Stoffe stieg, immer mehr und mehr wahrscheinlich werden.

Welche Stoffe wurden von Th. Grahams Zeiten bis zum Jahre 1906 im kolloiden Zustande erhalten?

Bei der Beantwortung dieser Frage werde ich mich auf die anorganischen Kolloide beschränken; dabei werde ich die in der erschöpfenden Darstellung von The Svedberg „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe"[1]) aufgeführten Daten benutzen.

Hier ist die Übersicht der Stoffe, welche als kolloide Lösungen bis Anfang 1906 erhalten wurden; diese Übersicht habe ich auf Grund der obenerwähnten Daten aus dem Buche The. Svedbergs zusammengestellt.

Bis 1906 im Zustande kolloider Lösungen erhaltene anorganische Stoffe.

1—30 Metalle: Na, K, Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, La, Tl, Ti, Zr, Sn, Ce, Pb, As, Sb, Bi, W, Fe, Co, Ni, Rb, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

31—37 Metalloide: B, C, Si, P, S, Se, Te.

38—63 Sulfide: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl, Sn (zwei Sulfidformen), Pb, As, Sb, Bi, W, Mo, Fe, Co, Ni, Pd, Os, Ir, Pt, In, Se, Te (zwei Sulfidformen).

64—68 Oxydule: Cu, Hg, W, Mn, Fe.

69—93 Oxyde (Hydroxyde): Be, Cu, Ag, Zn, Hg, Y, Al, Tl, Ti, Zr, Sn, Ce, Pb, Th, V, Sb, Bi, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Si.

94 Peroxyde: Mn.

95—117 Salze: Bleijodid, Thalliojodid, Eisenarsenat, Eisenferrozyanid, Kupferferrozyanid, Zinkferrozyanid, Quecksilberchlorür, Quecksilberbromür, Quecksilberjodür, Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid, Silbercarbonat, Silberchromat, Silberrhodanid, Silberzyanid, Silberphosphat, Silberhydrophosphat, Silberhydroarsenat, Silberferrozyanid, Silberferrizyanid, Bariumhydrosulfid und Bariumcarbonat.

Wie Sie wissen, enthält die Tafel etwas über hundert Stoffe; sie würde weniger als hundert enthalten haben, hätte ich mich auf die Daten bis 1904 beschränkt.

---

[1]) Dieses Buch ist bereits in III. Auflage im Verlage von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, erschienen.

Der Abschnitt der Salze würde nach den Daten bis 1904 kaum viele Vertreter zählen; denn er wurde hauptsächlich von A. Lottermoser im Jahre 1905 ergänzt; diese Arbeit A. Lottermosers ist für die Synthese kolloider Lösungen erheblicher Konzentrationen von großem Wert, und in meinem zweiten Vortrage werde ich die Gelegenheit haben, mich bei diesen äußerst wertvollen Untersuchungen aufzuhalten.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich eine historisch höchst interessante Tatsache hervorheben: kolloide Lösungen (man nannte sie feine Suspensionen) sämtlicher in der vorliegenden Übersicht vertretener Typen von Stoffen (Elemente, Sulfide, Oxyde, Salze) waren nämlich schon zu den Zeiten M. L. Frankenheims bekannt.

Kolloide Goldlösungen hat bereits B. J. Richter (1802) hergestellt, und unter den Stoffen, welche nach M. L. Frankenheim eine besondere Neigung zur Bildung feiner Suspensionen (später wurden diese Suspensionen kolloide Lösungen genannt) zeigen, treten: Hydroxyde von Silizium, Eisen, Kobald, Nickel u. a. Metalle, Sulfide, Eisenferrozyanid einige Silikate und einige andere „unkristallinische" Stoffe auf.

In die mitgeteilte Tafel, welche nach den Daten des obengenannten Buchs T. Svedbergs zusammengestellt ist, sind nur diejenigen Stoffe eingetragen worden, welche man im Zustande mehr oder weniger stabiler kolloider Lösungen zu erhalten imstande war.

Die Stoffe, welche nicht im Zustande kolloider Lösungen, sondern nur in der Form von Niederschlägen von kolloidem Dispersitätsgrade zu erhalten gelungen war, sind in der Tafel nicht aufgeführt. Es ist fast ganz unmöglich, auch einigermaßen genau die Stoffe, welche bis 1906 in der einzigen Erscheinungsform des kolloiden Zustands, nämlich in Form kolloider Niederschläge erhalten wurden, aufzuzählen.

Aus meinem Vortrage ist Ihnen, meine Herren, bekannt, daß man einen Niederschlag auf geeignete Weise untersuchen muß, wenn man seine Kolloidität nachweisen will. Es ist auch ganz begreiflich, daß solche Untersuchungen meistenteils nicht ausgeführt waren; darum wäre die Behauptung vollständig unbegründet, daß alle Niederschläge der Stoffe, welche an entsprechenden Stellen in der Literatur als „voluminöse, amorphe" Niederschläge bezeichnet sind, kolloide Niederschläge waren. Aus eigener

Erfahrung weiß ich sehr gut, daß sehr viele von diesen „amorphen Niederschlägen“ nach ihrem Dispersitätsgrade in keinem Fall zu den kolloiden Niederschlägen zählen dürfen. Doch unterliegt es keinem Zweifel, daß kolloide gelatinöse Niederschläge einiger Stoffe schon längst erhalten waren. Ich will mich nur mit denjenigen Fällen befassen, welche insofern außer Verdacht stehen, als der beschriebene Niederschlag auch wirklich ein kolloider Niederschlag gewesen ist.

Gelatinöse Niederschläge einiger Salze hat bereits Hugo Schiff[1]) im Jahre 1862 bei Reaktionen in Methyl- und Äthylalkohol erhalten; unter anderen z. B. $PbSO_4$ und $BaSO_4$.

Diese Niederschläge wurden aufs neue von C. Neuberg und E. Neumann[2]) erhalten. Die genannten Erforscher haben Niederschläge von Phosphaten, Sulfaten, Carbonaten, Oxalaten und Hydrosulfiden erdalkalischer Metalle in Methyl- und Äthylalkoholen in gelatinöser Form hergestellt; dabei ist es ihnen nur gelungen, zwei Bariumsalze, das Karbonat und das Hydrosulfid auch in Form kolloider Lösungen zu erhalten. Es läßt sich leicht erklären, warum C. Neuberg kolloide Lösungen anderer Barium-, Strontium- und Calciumsalze (z. B. Sulfate) nicht zu erhalten vermochte, dieser Forscher hat nämlich nicht die für die kolloide Synthese erforderlichen Bedingungen gekannt, welche von mir aufgeklärt wurden, und mit denen Sie, meine Herren, schon bekannt sind.

Bariumsulfat und Bleichlorid wurden in gallertartiger Form auch in wässerigem Medium von G. Buchner[3]) und A. van de Velde[4]) bereits im Jahre 1893 erhalten.

Der erstgenannte Stoff wurde vermittels der Reaktion $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Al_2(SO_4)_3$, der zweite vermittels der Reaktion: $Pb(C_2H_3O_2)_2 + NaCl$ hergestellt; es wurden sehr konzentrierte reagierende Lösungen verwendet.

G. Buchner hat in Wirklichkeit keine kolloide $BaSO_4$-Lösung

---

[1]) Hugo Schiff, Chem.-Ztg. **17**, 1908 (1893); in dieser Abhandl. wird auf Ann. Chem. **125**, 135 (1862) gewiesen.

[2]) C. Neuberg, Vortrag in der Sitzung der Deutsch. Chem. Ges. vom 11. Juli 1904. C. Neuberg und E. Neumann, Biochem. Zeitschr. **1**, 166 (1906); im Jahre 1908 ist es C. Neuberg und B. Rewald gelungen, kolloide Lösungen von Carbonaten von Calcium und Magnesium und von Oxyden derselben Stoffe herzustellen. Koll. Zeitschr. **2**, 321, 354 (1908).

[3]) Chem.-Ztg. **17**, 872 (1893).

[4]) Chem.-Ztg. **17**, 1000 (1893).

erhalten; denn das Filtrat des $BaSO_4$-Niederschlags, welches G. Buchner für eine kolloide $BaSO_4$-Lösung gehalten hat, aus dem einzigen Grund, weil dieses Filtrat sich beim Verdünnen mit Wasser trübte, stellt eine ebenso wahre $BaSO_4$-Lösung im Überschusse starker $Al_2(SO_4)_3$-Lösung dar, wie es eine AgJ-Lösung in konzentrierter KJ-Lösung ist.

Ebenso falsch ist die Behauptung A. van de Veldes, daß man einen gallertartigen Niederschlag von Bleichlorid nur unter Anwendung organischer Säuren erhalten kann; ich habe z. B. gallertartiges $PbCl_2$ bei Anwendung von $Pb(ClO_3)_2$ erhalten.

In sämtlichen soeben mitgeteilten Fällen hatten es die Forscher zweifellos mit kolloiden Niederschlägen zu tun.

Doch neben diesen außer allem Zweifel stehenden Fällen der Bildung kolloider Niederschläge findet man in der Literatur, worauf ich schon hingewiesen habe, zahlreiche Beispiele der Entstehung von sog. „voluminösen amorphen" Niederschlägen von unbekanntem Dispersitätsgrade.

Es darf nicht ohne Erwähnung gelassen werden, daß in der ersten Hälfte des XIX. Jahrhunderts eine Lehre entstanden ist, welche allerdings nach experimenteller Prüfung sich als falsch erwiesen hat, laut welcher alle Niederschläge zuerst in der Form von feinsten Kügelchen in flüssigem oder halbflüssigem, also in amorphem Zustande ausgeschieden werden.

So eigentümlich dies auch scheinen mag, so wurde doch eine bis zu einem gewissen Grade ähnliche Lehre von J. M. van Bemmelen noch im Jahre 1898 entwickelt.

Im Jahre 1839 hat Link[1]) auf Grund seiner Untersuchungen über das Niederschlagen von vielen Stoffen, Karbonaten, Sulfiten u. a. die drei folgenden ganz allgemeinen Sätze aufgestellt:

1. „Alle Niederschläge, sie mögen in Kristalle übergehen oder nicht, bestehen zuerst aus kleinen kugelförmigen Körpern und haben durchaus nicht die Kristallgestalt, die sie nachher annehmen.
2. Diese kugelförmigen Körper sind keineswegs fest oder vielmehr starr und hart, sondern gehen deutlich ineinander über und fließen zusammen.
3. Erst nachdem jene kugelförmigen Körper in größere Massen zusammengegangen sind, wird die dem Körper eigentümliche

[1]) Zitiert nach Otto Lehmanns „Molekularphysik", Bd. I, 637.

Kristallisationskraft erweckt, wodurch dann ein symmetrischer starrer Körper entsteht."

Sollte man annehmen, daß die „amorphe" und die kolloide Abscheidung ein und dasselbe ist, und daß sich dieselbe nach Links Sätzen vollzieht, so ist man gezwungen, auf die Tatsache zu schließen, daß die kolloide Abscheidung eine ganz allgemeine Erscheinung ist.

Es ist wohl ganz sonderbar (denn die Irrtümlichkeit der Anschauungen Links wurde von anderen Forschern — mit M. L. Frankenheim beginnend — nachgewiesen), daß J. M. van Bemmelen, nachdem er seine Ansichten, welche den Ansichten Links sehr nahe kommen, auseinandergelegt hat, zu dem Schlusse kommt, daß das kolloide Abscheiden, welches als eine Trennung zweier Flüssigkeiten aufzufassen ist, eine ganz allgemeine Erscheinung ist.

J. N. van Bemmelen[1]) schreibt im Jahre 1898 in einer seiner Abhandlungen im Kapitel unter dem Titel: „Die Abscheidung von amorphen Stoffen" folgendes:

„Diese Trennung in zwei flüssige Körper scheint[2]) der allgemeinste Fall zu sein, wenn eine Substanz A sich von ihrem Lösungsmittel durch Unlöslichwerden trennt. Es scheint nur ein besonderer Fall zu sein, wenn sie bei ihrer Abscheidung gleich den kristallinischen Zustand annimmt.

Bleibt sie nach ihrer Abscheidung nicht flüssig, sondern wird sie fest, dann geschieht das allmählich, und sie durchläuft eine Reihe von labilen Zuständen, die kontinuierlich stabiler werden .... Der kristallinische Zustand ist grundverschieden von dem amorphen.

Bei dem letzten besteht ein kontinuierlicher Übergang von gasförmig zu flüssig und fest, mit einer kontinuierlichen Änderung der Eigenschaften usw. . . . ."

Weiter schreibt J. M. van Bemmelen im Kapitel „Die Gelbildung" derselben Abhandlung (l. c. 307) folgendes:

„Die Koagulation oder Abscheidung eines Gels aus einer Lösung kommt mir wie eine ähnliche Erscheinung vor: wie eine Entmischung . . . .

Daß die kolloide Abscheidung eine ganz allgemeine Erscheinung ist, wird wohl dadurch bewiesen, daß nicht allein

---

[1]) Zitiert nach J. M. van Bemmelen, Die Absorption, 304—305. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden.

[2]) Von mir unterstrichen, ebenso wie in dem früher angeführten Zitat.

die organischen Bestandteile der Pflanzen- und Tiergewebe, sondern die meisten, wenn auch nicht alle, unorganischen Substanzen sich in diesem Zustande aus verschiedenartigen Lösungen (wässerigen, alkoholischen, methylalkoholischen usw.) abscheiden können: Grundstoffe (S, Se, Ag, Au usw.), Oxyde, Hydrate, Sulfate, Karbonate, Phosphate, Borate, Oxalate, Ferrozyanüre usw."

So ist also J. M. van Bemmelen der Ansicht gewesen, daß selbst die Abscheidung von kolloidem Gold ein Entmischungsprozeß ist, und daß die amorphe Abscheidung von Karbonaten und anderen Salzen (z. B. bei Zusatz von Äthylalkohol zu wässerigen Lösungen[1])), ebenso wie es sich Link gedacht hat, eine Abscheidung von allmählich in amorphem Zustande erstarrenden Flüssigkeiten ist.

Obgleich das experimentelle Tatsachenmaterial, welches Link und van Bemmelen für die Begründung ihrer Ansichten angewandt haben, irrig war, ist es tatsächlich möglich, wie Ihnen aus meinem Vortrage bekannt ist, derartige physikalisch-chemische Bedingungen des Niederschlagens der Stoffe herzustellen, unter denen die sich ausscheidenden Tröpfchen übersättigter Lösungen zu Glas erstarren: z. B. bei dem Eingießen wässeriger $MnSO_4$-Lösung in stark gekühlten Alkohol usw.

Ferner wissen Sie, meine Herren, daß der Prozeß eines derartigen Niederschlagens nur ein Einzelfall unter vielen Fällen der Entstehung von Systemen von kolloidem Dispersitätsgrade ist.

Mit der Erwähnung der Ansichten von Link und van Bemmelen schließe ich meine Statistik der bis 1906 in unzweifelhaft kolloidem Zustande erhaltenen Stoffe.

Solcher Stoffe, wenn man nur die anorganischen Stoffe zählt, wurden im Zustande kolloider Lösungen etwas über hundert erhalten; wenn man hierzu die Stoffe, die nur in der Form kolloider Niederschläge erhalten worden sind, mitrechnet, so wird die Zahl der Stoffe jedenfalls kleiner als 200 sein,

Das progressive Wachsen der Zahl der in kolloidem Zustande erhaltenen Stoffe mußte, wie ich Ihnen bereits gesagt habe, bei den Forschern den Gedanken von der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes zur Folge haben.

Dieses sich immer anreichernde experimentelle Material konnte für die quasi-Bestätigung der einen oder der anderen theoretischen

---

[1]) Vergl. J. M. van Bemmelen, loc. cit. 308, 304, 303 und viele andere Stellen.

Konzeptionen dienen. So haben Sie gesehen, daß van Bemmelen dieses Material, welches er durch amorphe Niederschläge vieler Salze ergänzt hat, für die Bestätigung seiner Ansichten von der Allgemeinheit der kolloiden (amorphen) Abscheidung, welche er als einen Entmischungsprozeß angesehen hat, benutzte.

D. I. Mendelejew[1]) hat sich in 1902 über die Möglichkeit der Allgemeinheit des kolloiden Zustands auf folgende Weise ausgesprochen:

„Das Silberchlorid, welches durch seine deutlich ausgesprochene und häufig ausgenutzte Unlöslichkeit ausgezeichnet ist, scheidet sich nicht in Form eines sichtbaren Niederschlages ab, sondern es bleibt eine gewisse Zeitlang in Form einer kolloiden (durchsichtigen) Lösung (Hydrosol) zugegen, wenn es sich bei Gegenwart eines Überschusses an Leim u. dgl. kolloiden Stoffen (ja sogar einer starken Zuckerlösung, wie Lobry de Bruyn 1902 hervorhob) gebildet hatte.

Diese Erscheinung hängt mit einer ganzen Reihe anderer Erscheinungen zusammen, die bisher noch in ungenügendem Maße verallgemeinert worden sind, und den Lösungen der Metalle selbst (z. B. dem gelösten Silber) und auch deren Sulfiden ähnlich sind.

Somit wird man auf den Gedanken gebracht, daß der Übergang aus einer flüssigen Lösung in den Zustand fester Stoffe, d. h. die Bildung eines neuen festen Stoffes, angeblich immer mit dem kolloiden Zustande beginnt (Hydrosol), welcher allerdings unter gewöhnlichen Umständen sehr schnell in einen unlöslichen kristallinischen Zustand (Hydrogel) übergeht.

Die Tammannschen Untersuchungen erlauben uns einen derartigen Schluß zu ziehen; solche Fragen wären als Leitfragen zu betrachten, die für den ganzen Bereich der Chemie und der Physik von großer Bedeutung sein können[2]).

Aus diesem Zitat wäre zu schließen, daß D. I. Mendelejew die Voraussetzung macht, daß bei dem Niederschlagen unlöslicher Stoffe der kolloide Zustand als ein vorübergehender, äußerst unbeständiger Zwischenzustand angeblich in allen Fällen auftritt.

---

[1]) Grundlagen der Chemie, 7. Aufl., 766.

[2]) Grundlagen der Chemie, 7. Aufl., (russisch), S. 766.

Schließlich hat sich A. Müller (1903) in dem Sinne geäußert, daß der kolloide Charakter verschiedenen Gruppen von Verbindungen qualitativ eigen ist[1]).

§ 66. Allgemeine Ableitungen über die Entwicklung einiger Ideen der Kolloidlehre aus den mitgeteilten historischen Daten.

Meine Herren! Nun möchte ich aus den mitgeteilten Daten aus der Geschichte der Dispersoidologie einige allgemeine Ableitungen machen:

1. Die Kristallinitätshypothese ist ebenso wie die Suspensionshypothese früher zum Ausdruck gebracht worden, als die Lehre von den Kolloiden und die Lösungshypothese von Th. Graham (1861) begründet wurden.

M. L. Frankenheim muß zweifellos das Recht zugewiesen werden, als einer der Urheber der Suspensions — und auch der Krystallinitätshypothese angesehen zu werden. Th. Graham ist Urheber der Lösungshypothese gewesen, und erst von der Veröffentlichung der klassischen Arbeiten Th. Grahams ab wurde die Aufmerksamkeit der ganzen wissenschaftlichen Welt dauernd dem kolloiden Zustande der Materie zugewandt.

2. Noch zu den Zeiten M. L. Frankenheims wurden kolloide Lösungen von Repräsentanten aller drei Typen chemischer Verbindungen: der Grundstoffe (z. B. Au, S), der Oxyde (z. B. Fe, Si, Co, Ni, Mn), und der Salze (z. B. Sulfide, Silikate, Ferrozyanüre) erhalten; diese kolloide Lösungen wurden als feine Suspensionen angesehen.

3. Wie vom Standpunkte der Suspensionshypothese aus ließe sich ebenso von dem Standpunkte der Lösungshypothese aus das weite Gebiet des kolloiden Zustands vermuten. Die Gedanken von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands konnten andererseits auch unter dem Einfluß der immer zunehmenden Zahl der in dem Zustande kolloider Lösungen erhaltenen Stoffe ins Leben gerufen werden. Bis 1904 war die Zahl dieser Stoffe etwas unter 100; gegen Anfang 1906 ist sie auf etwas über 100 (ca. 120) gestiegen.

D. I. Mendelejew (1902) und A. Müller (1903) sind die ersten Forscher gewesen, welche sich im Sinne der Möglichkeit einer

---

[1]) Zeitschr. f. Anorg. Chem. **36**, 240 (1903).

Auffassung des kolloidgelösten Zustands als eines allgemeinen Zustands der Materie voraussichtlich ausgesprochen haben.

5. Bereits im Jahre 1898 hat J. M. van Bemmelen, indem er von seiner Emulsionshypothese der kolloiden und amorphen Abscheidung ausging, die Meinung geäußert, daß eine derartige kolloide Abscheidung bei den meisten, wenn nicht bei allen, anorganischen Stoffen vorkommt. Doch muß man sagen, daß das experimentelle Material, mittels welchen J. M. van Bemnelen seine Hypothese zu begründen suchte, in Wirklichkeit den von dieser Emulsionshypothese[1]) gestellten Forderungen keinesfalls entsprach.

Noch viel früher (im Jahre 1839) hat Link seine Sätze über die ursprüngliche Bildung aller Niederschläge in Form feinster Tröpfchen aufgestellt.

Die Hypothese Link-van Bemmelens widerspricht den Tatsachen und kann nicht auf alle Fälle der Bildung „amorpher" Niederschläge angewandt werden; in den Fällen der Bildung hochdisperser Niederschläge schwerschmelzbarer, praktisch unlöslicher Stoffe ist ihre Anwendung überhaupt ausgeschlossen.

6. Für die ganze Periode der Entwicklung der Lehre von den Kolloiden bis 1906 wurden allerdings einzelne Gedanken über die Möglichkeit einer Auffassung des kolloiden Zustands als eines allgemeinen Zustands der Materie ausgesprochen, doch hat kein einziger Forscher weder theoretisch noch durch systematische Versuche den Satz von der Allgemeinheit dieses Zustands begründet und auch keine allgemeinen Regeln kolloider Synthese für einen beliebigen Stoff gegeben.

Die allgemeinste aller bis 1906 ausgearbeiteten Herstellungsmethoden kolloider Lösungen war die Methode elektrischer Zerstäubung von G. Bredig (1898), welche Theodor Svedberg seit 1905 vervollkommnet und in weitem Maßstabe angewandt hat.

7. Die Hauptforderung der Suspensionshypothese, die Unlöslichkeit der Teilchen in dem sie in Suspension haltenden flüssigen Medium, ist bei weitem nicht genügend für die Aufstellung der allgemeinen Regeln kolloider Synthese für einen beliebigen Stoff, wie dies, meine Herren, meine oben mitgeteilten Beispiele über

---

[1]) Alle dings stimmt diese Hypothese mit den von mir aufgedeckten Tatsachen der Entstehung von Emulsionen von kolloidem Dispersitätsgrade, deren Tröpfchen später starr werden, gewissermaßen überein. Vgl. meinen Versuch über Eingießen einer $MnSO_4$-Lösung in abgekühlten Alkohol.

das Niederschlagen von $BaSO_4$ in Wasser und von $CuCl_2$ in Benzol auf anschauliche Weise bewiesen haben.

8. Für die ganze Zeitperiode bis Anfang 1906 und eigentlich auch später ist mir keine einzige wissenschaftliche Arbeit bekannt, wo der Autor die Bedingungen der kolloiden Synthese deutlich formuliert und deren Richtigkeit durch systematische Versuche an einer Serie im voraus gewählter Stoffe bewiesen hätte.

Jetzt, meine Herren, können Sie mir die zwei folgenden Fragen stellen:

I. Ist die Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands die herrschende Gesinnung der Gelehrten im Jahre 1905 gewesen?

II. Ist die Kristallisationshypothese im Jahre 1905 und den folgenden Jahren von den Fachgelehrten auch einigermaßen anerkannt worden oder nicht?

Beide Fragen muß ich ganz kategorisch im negativen Sinne beantworten, und meine Antwort ist vollkommen objektiv.

Um sich davon zu überzeugen, brauchen Sie nur die bis 1905 oder im Jahre 1905 erschienenen Schriften, in denen die Lehre von den Kolloiden auseinandergelegt wird, nachzuschlagen; Sie werden sicher nirgends eine Andeutung finden, daß der kolloide Zustand ein ebenso allgemeiner Zustand wie z. B. der gasförmige ist. Doch werden Sie in diesen Schriften sicher die Antithesen Th. Grahams, welche die Kolloide und die Kristalloide in zwei verschiedene Welten trennen, finden.

Die einzigen Ausnahmen (s. oben die entsprechenden Zitate) im Kreise dieser Schriften sind das obengenannte Buch Mendelejews und die Abhandlungen von van Bemmelen und A. Müller[1]).

Was die Kristallinität der Teilchen in kolloiden Lösungen anbelangt, so wollte die Mehrzahl der Gelehrten nichts davon hören; z. B. schrieb Herbert Freundlich[2]) sogar im Jahre 1909:

---

[1]) Hier muß ich besonders betonen, daß eben ich und kein anderer auf die Namen dieser Gelehrten aufmerksam gemacht habe. In keinem einzigen Buch, in keiner einzigen Abhandlung über Kolloidchemie anderer Kolloidforscher, die bis 1906 einschließlich publiziert wurden (ja sogar bis zu viel späteren Zeiten), konnte ich auch eine einzige Verweisung auf diese Namen, die mit der Frage von der Allgemeinheit des Kolloidzustandes irgendwie im Zusammenhang stünden, finden. Diese letztere Tatsache ist wohl der beste Beweis dafür, daß diese Ideen und Vermutungen von der Allgemeinheit des Kolloidzustandes auf die Entwicklung des Begriffes vom „Kolloidzustande" ganz ohne Einfluß geblieben sind.

[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 321 (1909). Akadem. Verlagsges. m. b. H., Leipzig.

„Die Suspensionskolloide enthalten meist Teilchen, deren Durchmesser zwischen 250 und 6 $\mu\mu$ (Submikronen) liegt, vielfach auch solche, die kleiner als 6 $\mu\mu$ sind (Amikronen); wahrscheinlich sind die Teilchen kugelig und amorph-fest."

§ 67. Einiges über meine Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloide von der zweiten Hälfte 1905 bis Mai 1907.

Meine Herren! Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß meine sämtlichen Arbeiten, welche sich auf die Ideen und die Fragen, mit deren Behandlung ich in dem historischen Teile des vorliegenden Vortrags begriffen bin, beziehen, zu der Zeitperiode von der zweiten Hälfte 1905 bis Mai 1907 gehören, will ich mich hier bei der Behandlung meiner Untersuchungen auf diese Periode beschränken, wobei ich besonders diejenigen Ideen und Sätze, welche in der Literatur entweder unter falschen chronologischen Daten angegeben oder falsch kommentiert wurden, betonen werde.

Der folgende Fall hat mir den Anlaß oder den Antrieb zu meinen Untersuchungen auf dem Gebiete der Kolloide gegeben. Seit 1902 hatte ich zusammen mit N. S. Kurnakow[1]), Professor an dem Berginstitut zu St. Petersburg, das Gleichgewicht des Systems $H_2O + Mn(CNS)_2$ studiert. Das Manganrhodanid wurde mittels der Reaktion: $Ba(CNS)_2 + MnSO_4$ hergestellt. In der zweiten Hälfte 1905 (ich bin damals noch Student an dem Berginstitut gewesen) mußte ich wieder einmal einige Kilogramm $Mn(CNS)_2$ anfertigen; um große Volumina der Lösungen zu vermeiden und mir das weitere langwierige Abdampfen zu ersparen, habe ich in einer großen Porzellanschale einige Liter bei Zimmertemperatur gesättigter Lösungen von $Ba(CNS)_2$ und $MnSO_4$ zusammengemischt, wobei ich statt des gewöhnlichen weißen Niederschlags von $BaSO_4$ eine durchsichtige gallertartige Masse erhielt. Diese gallertartige Masse habe ich zusammen mit N. S. Kurnakow untersucht; in der Literatur haben wir Auskunft gefunden, daß die von mir beobachtete Erscheinung schon im Jahre 1893 (Buchner) bekannt war (Reaktion zwischen extrem konzentrierten wässerigen Lösungen von Aluminiumsulfat und Bariumacetat); so haben wir nur nachträglich festgestellt, daß man $BaSO_4$-Gallerten auch bei Verwendung anderer konzentrierter reagierender Lösungen er-

[1]) N. S. Kurnakow und P. P. von Weimarn, „Über die grünen Hydrate des Manganrhodanats". Journ. Russ. Chem. Ges. **34**, 518 (1902).

halten kann, und daß diese Gallerte eine großzellige Struktur besitzt; diese Resultate wurden von uns[1]), soviel ich mich erinnern kann, im September 1905 publiziert. Unsere gemeinschaftliche Arbeit mit N. S. Kurnakow hat nach dieser Veröffentlichung ihren Schluß gefunden.

Der reine Zufall der Entstehung einer $BaSO_4$-Gallerte hat mir den Anlaß gegeben über den Mechanismus des eigentlichen Bildungsprozesses dieser Gallerte nachzudenken. Als Resultat dieses Nachdenkens habe ich die feste Überzeugung erworben, daß der kolloide Zustand hauptsächlich von den zwischen den beiden Komponenten der Lösung, dem zu lösenden Stoffe und dem Lösungsmittel, bestehenden physikalisch-chemischen Verhältnissen abhängig ist.

Um diese Abhängigkeit experimentell nachzuweisen, habe ich meine ganze Energie der experimentellen Arbeit gewidmet; diese Arbeit hat von September 1905 bis Januar 1906 gedauert und hat mich zu der experimentellen Begründung des Satzes von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands der Materie gebracht.

Ich studierte nämlich den Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf den Fällungsprozeß in Wasser wenig löslicher Stoffe oder solcher Stoffe, die in Wasser zwar gut löslich sind, jedoch wenig löslich in anderen Lösungsmitteln (z. B. $CuCl_2$ in Benzol).

Weder den Begriff „amorpher Niederschlag" noch den Begriff „Kolloidzustand" suchte ich damals auf eigene Weise zu interpretieren. Ebensowenig befaßte ich mich anfangs mit der Aussonderung jener Faktoren, die sich mit veränderlicher Konzentration der reagierenden Lösungen ebenfalls quantitativ ändern; diese Faktoren faßte ich alle unter dem konventionellen Ausdruck „innerer Widerstand der Kristallisation aus Lösungen" oder einfach: „Widerstand in der Lösung" zusammen. Es ist ja ganz natürlich, wenn man sagt, daß die Kristallisationsfähigkeit eines Stoffes unter gegebenen Bedingungen um so größer ist, je größere Kristalle dieses Stoffes aus seinen Lösungen bei denselben Bedingungen erhalten werden.

Demnach ergibt sich klar, daß man mit Recht als „den inneren

---

[1]) N. S. Kurnakow und P. P. von Weimarn, „Über Zwischenprodukte der Reaktion doppelter Umsetzung zwischen Barium und schwefelsauren Salzen". Journ. Russ. Chem. Ges. **37**, 944 (1905).

Widerstand der Kristallisation in der Lösung" die Gesamtheit jener Fällungsbedingungen der Stoffe aus ihren Lösungen bezeichnen kann, die den Stoff dazu zwingen, sich bald in großen Kristallen, bald in äußerst kleinen, bald in Form amorpher Niederschläge, bald in kolloiden Formen abzuscheiden.

Bis Januar 1906 hatte ich bereits den Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf den Fällungsprozeß an 63 willkürlich gewählten Stoffen studiert.

Der Vortrag über die Resultate dieser Arbeit wurde von mir unter dem Titel: „Der kolloide Zustand als eine allgemeine Eigenschaft der Materie" in der Sitzung der Russischen Chemischen Gesellschaft am 2. Februar 1906[1]) gehalten; dieser Vortrag endete mit den folgenden Hauptschlüssen:

> I. „Durch Vergrößerung des Widerstands gegen die Kräfte, welche die Teilchen in eine dem Kristall eigene Anordnung zu bringen streben, werden wir einen beliebigen Stoff in kolloidem Zustande erhalten; umgekehrt bei der Schwächung dieses Widerstands wird sich ein beliebiger Stoff in kristallinischem Zustande ausscheiden.
>
> II. Die kolloide, die amorphe und die kristallinische Zustandsform sind für die Materie ebenso allgemein wie die Eigenschaft der Materie in den drei Aggregatzuständen zu existieren allgemein ist; wie die Erhaltung dieser letzteren bei allen Stoffen eines Aufwands von Mühe und Zeit und auch von immer mächtigeren Einwirkungsmitteln auf die Stoffe bedurfte und bedarf, so wird auch die Herstellung sämtlicher fester Stoffe in der kolloiden, der amorphen und der kristallinischen Zustandsform von denselben Faktoren bedingt" (l. c. 280).

Aus diesen Hauptschlüssen folgt, das ist ohne weiteres klar, daß ich im Anfang 1906 den Satz (nicht bloß die Vermutung oder den Gedanken) aufgestellt hatte, daß man die Lehre von den Kolloiden nicht als eine Lehre von einer „besonderen Welt" von Stoffen, sondern als eine Lehre von einem nicht weniger allgemeinen Zustande der Materie als die ge-

---

[1]) P. P. von Weimarn, „Der kolloide Zustand als eine allgemeine Eigenschaft der Materie." Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 263—280 (1906).

wöhnlichen Aggregatzustände — gasförmig, flüssig, fest — aufzufassen hat.

Aus den anderen Schlußfolgerungen desselben Vortrags will ich noch die folgenden anführen:

„Zwischen den kolloiden, amorphen und kristallinischen Zustandsformen kann man für einen gegebenen Stoff keine scharfen Grenzen ziehen; denn der gegenseitige Übergang der einen Zustandsform in die andere geschieht allmählich in dem Maße, wie die Widerstände gegen die den Stoff in kristallinischem Zustande auszuscheiden sich bemühenden Kräfte überwunden werden“ (l. c. 274).

„In jedem Fall muß die Kristallisation sämtlicher Kolloide, ohne jede Ausnahme, unvermeidlich auftreten, wenn der innere Widerstand des Systems in genügendem Maße geschwächt worden ist, ganz abgesehen von den Mitteln, durch welche diese Schwächung hervorgerufen war“ (l. c. 276).

So ergibt sich klar, daß ich den Übergang von Stoffen aus der kolloiden „Modifikation“ oder „Zustandsform“ in die kristallinische für unvermeidlich gehalten und keine scharfen Grenzen zwischen den drei Modifikationen ein und desselben Stoffes, der kolloiden, der amorphen und der kristallinischen zugelassen habe.

Alle vier oben mitgeteilten Schlußfolgerungen sind Ableitungen aus den in meinem Vortrage angeführten experimentellen Daten gewesen.

Bis Januar 1906 habe ich, wie bereits erwähnt, 63 ganz willkürlich gewählte Stoffe, u. a. das $CuCl_2$ in Benzol, untersucht. Anläßlich der Herstellung von kolloidem $CuCl_2$ findet man in meinem Vortrage vom 2. Februar 1906 unter anderem die folgenden Zeilen (S. 268):

„Ein in einem gegebenen Lösungsmittel unlöslicher Stoff kann sich sehr gut in einem anderen Lösungsmittel auflösen; darum wäre es ganz unnatürlich, die Eigenschaft, in kolloidem Zustande erhalten zu werden, nur den in Wasser unlöslichen Stoffen zuzuschreiben. Für den Nachweis dieser Tatsache habe ich Kahlenbergs Versuch mit Benzollösungen von oleinsaurem Kupfer und HCl in etwas abgeänderter Form wiederholt. . . .“

„So kann man es für bewiesen annehmen, daß alle Stoffe unter gewissen Umständen, aus ihren Lösungen in kolloidem Zustande erhalten werden können" (S. 273) . . . .

„Hieraus folgt, daß, wenn man eine Umsetzungsreaktion in irgendeinem Lösungsmittel, welche einen hohen inneren Widerstandsgrad besitzt, unter Beachtung der Bedingung eines schwachen Konzentrationsgrads der reagierenden Lösungen anstellt, ein ‚Sol' des Stoffes, welcher bei der Reaktion entsteht, erhalten werden muß" (S. 273).

Aus den theoretischen Konzeptionen, welche ich in meinem am 2. Februar 1906 gehaltenen Vortrage ausgesprochen habe, werde ich nur eine einzelne erwähnen, nämlich die sich auf den Übergang von den kolloiden zu den wahren Lösungen bei progressiver Verdünnung und überhaupt bei der Verminderung des inneren Widerstands des Systems beziehenden.

„Da die Umwandlungen der kolloiden, amorphen und kristalloiden Zustandsformen eines gegebenen Stoffes ineinander, wie es aus dem früher Mitgeteilten klar hervortritt, unter der Einwirkung des Lösungsmittels geschehen, und da es bewiesen ist, daß erstens ein Stoff sich aus einer Lösung von hohem inneren Widerstande ursprünglich in seiner Hydrosolform ausscheidet, und zweitens, daß sämtliche Kolloide bei Verminderung des inneren Widerstands des Systems in kristallinischem Zustande erhalten werden können, so muß man daraus (unter Beachtung des oben Gesagten) schließen, daß die hydrosolen Lösungen bei zunehmender Schwächung des inneren Widerstands sich ihren Eigenschaften nach den Lösungen kristallinischer Stoffe nähern müssen oder, was dasselbe ist, den Lösungen ihrer kristallinischen Modifikationen.

Gewiß sind dabei zwei extreme Fälle denkbar, zwischen denen sich die übrigen als Zwischenfälle einreihen, nämlich, der Fall, wo die kristallinische Modifikation des Kolloids in Wasser oder irgendeiner anderen Flüssigkeit gut löslich ist, und der Fall, wo im Gegenteil, die entsprechende Modifikation eine sehr geringe Löslichkeit hat. In dem ersten Fall wird die hydrosole Lösung bei der Verminderung des inneren Widerstands in bezug auf ihre Eigenschaften nach der

nichtgesättigten Lösung ihrer kristallinischen Modifikation, als nach ihrem Grenzfalle, streben; in dem zweiten Fall muß die kolloide Lösung unter denselben Bedingungen immer mehr und mehr die Eigenschaften übersättigter Lösungen annehmen; denn der Grenzfall, nach dem solche Hydrosole bei genügend herabgesetztem innerem Widerstande hinstreben müssen, wird eine stark übersättigte Lösung der wenig löslichen kristallinischen Modifikation sein. Eben darin liegt der Grundunterschied der Eigenschaften der Hydrosole verschiedenartiger Kolloide, und hier wäre die Ursache der Verschiedenheiten der Erscheinungen, welche die Einwirkung derselben Faktoren bei kolloiden Lösungen des einen oder des anderen Stoffes hervorruft, zu suchen.

Da es keine absolut unlöslichen Stoffe gibt, so müssen die kolloiden Lösungen von entsprechend geringen Konzentrationen gleiche Eigenschaften besitzen, und bei geeignetem Herabsetzen des inneren Widerstands müssen sie in schwache kristalloide Lösungen übergehen" (l. c. 278—279, 1906).

Ich habe diese Zitate aus zweierlei Gründen angeführt.

Erstens wollte ich die zuweilen geäußerte Behauptung, ich hätte jemals gesagt, daß nur die unlöslichen Stoffe Kolloide sein können, widerlegen, und zweitens war meine Absicht darauf hinzuweisen, daß ich über die Übergangserscheinungen zwischen kolloiden und wahren Lösungen noch im Februar 1906 und nicht erst im Jahre 1911, als meine Abhandlung „Theorie der Übergangserscheinungen zwischen kolloiden und wahren Lösungen" in der Kolloid-Zeitschrift (Bd. VIII, S. 24) erschien, geschrieben habe.

Noch ein Mißverständnis bezüglich meiner Arbeiten möchte ich hier aufklären: ich hätte nämlich meine Untersuchungen über den kolloiden Zustand begonnen, indem ich aus einer vorgefaßten theoretischen Idee von der Kristallinität der Teilchen kolloid-amorpher Gebilde ausging. Das ist durchaus falsch. In meinem ersten Vortrage in russischer Sprache kann man auch nicht die geringste Andeutung von irgendwelcher vorgefaßten Idee finden: in diesem Vortrage, das werden wohl diejenigen, die ihn gelesen haben, in keinem Fall bestreiten, nannte ich einen Niederschlag kristallinisch, wenn er wirklich aus Kristallen bestand; amorph, wenn ich in demselben keine kristallinischen Körner feststellen konnte, und kolloid, wenn der Niederschlag ganz homogen erschien.

Als ich meine Untersuchungen begann, hatte ich kein Ultramikroskop, nur ein Mikroskop mit einem ganz ungenügendem Vergrößerungsvermögen stand mir zur Verfügung; in dem Maße, wie ich die Möglichkeit erhielt, mit besseren optischen Apparaten (Mikro- und Ultramikroskopen) zu arbeiten, mußte ich immerwährend die Grenzen zwischen den amorphen und den kristallinischen sowie den amorphen und den kolloiden Zuständen nach oben schieben. Höchstens habe ich mir eine kleine Extrapolation erlaubt, welche allerdings später durch meine mikro- und ultramikroskopischen Untersuchungen bei stärkeren Vergrößerungen und auch durch andere Experimente bestätigt wurde.

Einige Zitate aus meinen im Jahre 1906 gehaltenen Vorträgen dürften genügen, um dies mit voller Klarheit zu beweisen.

Im Referate meines Vortrags vom 2. Feburar 1906 z. B. steht folgendes über die Bildung verschiedener Niederschlagsformen:

> „Bei Doppelumsetzungen zwischen Lösungen, deren Konzentrationen und Gehalt an Molekülen des festen Körpers, die sich in einer Zeiteinheit in der Volumeneinheit bilden, allmählich anwachsen, ist eine allmähliche Änderung des Aussehens und des Baues des Niederschlags zu beobachten; dieses äußert sich zuerst durch langsame Verkleinerung der Kristalldimensionen bis zum mikrokristallinischen Zustande, alsdann wird der Niederschlag amorph, wobei die Korngröße mit der Erhöhung der Konzentration kleiner wird, und endlich erhält man den gegebenen Stoff, nachdem er alle Stadien des klümpchen- und flockenartigen Zustandes durchgemacht hat, in vollständig durchsichtiger Gallertform“ (l. c. 267; 1906).

In meinem ersten Vortrage habe ich gar keine Voraussetzungen über die Struktur der Körner amorpher Niederschläge und Gallerten gemacht.

Die Kristallinitätshypothese M. L. Frankenheims sowie die zurzeit allgemein anerkannten Vorstellungen G. Tammanns über den amorphen Zustand sind mir allerdings bekannt gewesen, doch stets überließ ich es dem Eperimente selbst, über die Frage zu entscheiden, um so mehr als der Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands von der Lösung dieser Frage ganz unabhängig ist.

Erst nachdem ich unter dem Mikroskop die Erscheinung des Zerfalls wasserklarer, mikroskopisch nicht differenzierbarer gallertartiger Zellhäutchen großzelliger Gallerten in feinste Teilchen

studiert hatte, habe ich mir erlaubt, in meinem Vortrage[1]) am 2. März 1906 (S. 468) folgendes zu sagen:

„Aus allen diesen Daten (d. h. meinen mikroskopischen Beobachtungen) kann man schließen, daß ein kolloides Häutchen ursprünglich aus äußerst kleinen Teilchen, welche eine netzartige Anordnung haben, besteht, wobei sich die Flüssigkeit in den Maschen dieses Netzes befindet; aus diesem Schlusse läßt sich die Diffusionsdurchdringbarkeit derartiger Häutchen leicht verstehen" (l. c. 468; 1906).

Über die Kristallinität dieser „äußerst kleinen festen Teilchen" habe ich kein einziges Wort gesagt.

In meinem Vortrage[2]) vom 6. April 1906, unmittelbar nachdem meine mikroskopischen Untersuchungen mich dazu veranlaßt hatten, die Grenze zwischen dem mikrokristallinischen und dem amorphen Zustande zu verschieben, habe ich mir eine gewisse Extrapolation aufzustellen erlaubt, indem ich (S. 644) sagte, daß

„die Teilchen amorpher Niederschläge kristallinische Individuen mit unregelmäßigen Begrenzungen oder deren Aggregate, aber nur von ultramikroskopischen Dimensionen sind".

Was die kolloiden Gallerten anbelangt, so habe ich dieselben nach wie vor als übersättigte, amorphe feste Lösungen angesehen, d. h. ich habe in vollem Einklang mit den zurzeit herrschenden Ansichten über den amorphen Zustand von der Kristallinität der Gallerten nicht gesprochen.

Damals habe ich von der Kristallisierbarkeit der Kolloide, jedoch nicht von der Kristallinität der Teilchen, aus welchen dieselben bestehen, gesprochen.

Eben der Frage von der Kristallisationsfähigkeit der Stoffe habe ich einen speziellen Vortrag[3]), welchen ich am 11. Mai 1906 gehalten habe, gewidmet; folgendes ist ein Fragment des Referats dieser Mitteilung, welches den Seiten 934—937 des Journals der Russischen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1906 entnommen ist:

---

[1]) P. P. von Weimarn, „Der kolloide Zustand als eine allgemeine Eigenschaft der Materie." II. Struktur der kolloiden Häutchen und Niederschläge. Feste Kolloide. Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 466—470 (1906).

[2]) P. P. von Weimarn, „Der kolloide Zustand als eine allgemeine Eigenschaft der Materie". III. Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 624—656 (1906).

[3]) P. P. von Weimarn, „Die Kristallisationsfähigkeit der Stoffe". Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 933—938 (1906).

„In meinen früheren Mitteilungen (Sitzungsprotokolle der Abteilung Chemie der Russ. Physik. Chem. Ges. vom 2. Februar, 2. März und 5 April 1906) habe ich darauf hingewiesen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit erstens von dem Verhalten des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes gegeneinander und zweitens von dem Übersättigungsgrade der Lösung abhängig ist. Darum hätte man, wenn man die Kristallisationsfähigkeiten zweier Stoffe miteinander vergleichen wollte, mit Lösungen von demselben Übersättigungsgrade zu operieren und das Lösungsmittel unter Berücksichtigung seiner Wirkungsweise auf die gelösten Stoffe so zu wählen, daß man etwaige Erscheinungen, welche die Kristallisation nur eines einzigen dieser Stoffe verzögern könnten, vermeide.

Diese letzte Bedingung ist übrigens fast nur für sog. reversible Kolloide von Bedeutung.

Wenn man z. B. die Kristallisationsfähigkeit irgendeines irreversiblen anorganischen Kolloids, z. B. des Siliziumhydroxyds, mit einem gut kristallisierenden Salze, z. B. dem NaCl, vergleichen wollte, hätte man gesättigte Lösungen dieser Stoffe anfertigen und dieselben einer langsamen Verdampfung unterwerfen müssen.

Selbstverständlich ist es für die Anfertigung einer nichtgesättigten Lösung von Siliziumhydroxyd wegen der äußerst geringen Löslichkeit dieses Stoffes bequemer, die Umsetzungsreaktion unter Anwendung sehr schwacher Lösungen durchzuführen; um diese Lösung zu übersättigen und derselben frischen Stoff als Ersatz für den für die Kristallbildung verbrauchten zuzuführen, ist es erforderlich, daß eine der reagierenden Lösungen der anderen langsam, aber ununterbrochen zufließe. Es ist klar, daß sich dieses Verfahren im wesentlichen von der langsamen Abdampfung einer gesättigten Lösung nicht unterscheidet.

Hätte man nun das Siliziumhydroxyd unter diesen Bedingungen nicht in der Form von Kristallen erhalten, so könnte man mit Recht auf die Kristallisationsunfähigkeit dieses Stoffes schließen.

Doch zeigt uns die Erfahrung, wie dieses auch auf Grund von mir geäußerter Ansichten über die Abhängigkeit der Kristalli-

sation von dem Übersättigungsgrade zu erwarten war, daß unter diesen Bedingungen das Siliziumhydroxyd in ganz deutlichen Kristallen (Frémy) erhalten wird. Auch wurde ein anderes kristallinisches Kieselsäurehydrat von Doveri (1847) durch langsames Abdampfen einer Siliziumhydroxydlösung in konzentrierter wässeriger HCl unter der Glocke einer Luftpumpe erhalten.

Es liegt klar zutage, daß für die Herstellung von Siliziumhydroxyd- und NaCl-Kristallen von denselben Größen, ganz wesentlich verschiedene Zeitperioden anzuwenden wären, weil die in beiden Lösungen vorhandenen Vorräte an Baumaterial für die Kristallbildung ganz verschieden sind, doch würde diese Tatsache uns selbstverständlich nicht zu der Behauptung berechtigen, daß das Siliziumhydroxyd eine geringere Kristallisationsfähigkeit besitzt als das NaCl. Um sich zu enthalten, eine derartige Behauptung zu machen, braucht man sich nur der riesigen SiO_2-Kristalle, welche in der Natur vorkommen, zu erinnern, und auch der Tatsache, daß eben der Quarz bei hohen Temperaturen (unter Druck) als Bodenkörper in den Kieselerdelösungen auftritt, wie es Schafhäutl (1845) durch Erwärmen von Kieselerde mit Wasser in einem Papinkessel nachgewiesen hat.

Es darf nicht bezweifelt werden, daß man auch das NaCl in Gallertform erhalten könnte, wenn man nur für dasselbe wässerige Lösungen von extremem Übersättigungsgrade herzustellen imstande wäre. Ein passendes Beispiel dazu wäre die in meinem ersten Vortrage beschriebene (Sitzungsprotokoll der Abt. d. Chemie d. Russ. Chem. Ges. vom 2. Februar 1906) Darstellung von $CuCl_2$ aus übersättigten Benzollösungen.

Für die Bestätigung der hier auseinandergelegten Anschauungen konnte ich mir die Ausführung von Experimenten ersparen, denn es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten über Herstellungsversuche schwer löslicher sog. kolloider und amorpher Stoffe in kristallinischem Zustande; diese Arbeiten sind wohl fast vollkommen in Vergessenheit geraten, denn wie sollte man anders die Tatsache erklären, daß in fast allen Lehrbüchern der Physik und der

Chemie behauptet wird, die Kolloide wären kristallisationsunfähig, wo schon längst sämtliche irreversiblen Kolloide, die in der üblich angeführten Übersicht angegeben werden, in prächtig ausgebildeten Kristallen erhalten worden sind; ich glaube, dies wäre auf den rein empirischen Charakter dieser vorerwähnten Arbeiten und auf die Tatsache, daß diesen Arbeiten eine gemeinschaftliche, dieselben zu einem harmonischen Ganzen verbindende Idee fehlte, zurückzuführen.

Eine allgemeine Herstellungsmethode unlöslicher Stoffe in kristallinischem Zustande wurde von Frémy (1866) in seiner Abhandlung: „Sur un mode général de cristallisation des composés insolubles" angegeben, doch war die Idee dieser Methode bereits von Macé (1853) geäußert.

Auf diese Weise wurden Hydroxyde von Silizium, Aluminium, Blei, Magnesium, mehrere Sulfide, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $BaCO_3$, oxalsaures Kalzium, borsaures und chromsaures Barium u. a. Stoffe in prächtig ausgebildeten Kristallen erhalten[1]).

Es ist klar, daß man bei Anwendung eines besseren Lösungsmittels oder unter Auswahl einer Herstellungsreaktion für einen gegebenen Stoff, die sehr langsam verläuft, die Gewinnung schöner Kristalle auch von sog. kolloiden und amorphen Stoffen erwarten kann.

Auf diese Weise haben de Schoulten[2]) und andere die Kristallisation einer ganzen Reihe von Stoffen: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ usw. verwirklicht. Die übrigen Darstellungsmethoden lasse ich einfach aus, denn sie haben nichts wesentlich Neues beigetragen.

In einer meiner früheren Mitteilungen (Sitzungsprotok. d. Abt. Chem. d. Russ. Phys. Chem. Ges. vom 2. Februar 1906) habe ich den Gedanken über die Allgemeinheit des kristallinischen Zustands der Materie ausgesprochen; jetzt wäre darauf hinzuweisen, daß nicht nur die Verbindungen, sondern auch die Grundstoffe bei ihrem Ausscheiden aus Lösungen in deut-

---

[1]) Macè, C. R. **36**, 825 (1853); Dufet, C. R. **106**, 1238 (1888); Doveri, Ann. Chem. Pharm. (3) **21**, 46 (1847); Payen, Ann. Chem. Pharm. (2) **66**, 49, (1837); Frèmy, C. R. **63**, 714 (1866).

[2]) de Schoulten, C. R. **101**, 72 (1885); **105**, 1265 (1887); **109**, 266 (1889); **122**, 1427 (1896).

lich-ausgebildeten Kristallen erhalten werden müssen, wenn nur erhebliche Übersättigungen (Hydrosole von Metallen bei deren Erhaltung durch Reduktion) vermieden werden. Dazu ist natürlich erforderlich, daß die Bildungsreaktion des Grundstoffes entweder in äußerst schwachen Lösungen verläuft, oder daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, denn die oben aufgestellte Forderung ist durch diese beiden Faktoren bedingt. Als Beweis dafür kann die Arbeit Awerkiews[1]) dienen; dieser Forscher hat Gold, Platin und Eisen in deutlich ausgebildeten Kristallen durch langsame Reduktion von Salzlösungen dieser Metalle erhalten. Bei schneller Reduktion in starken Lösungen, wie ich in einer meiner Mitteilungen (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Physik. Chem. Ges. vom 2. Februar 1906) bereits erwähnt habe, kann das Gold (nach Awerkiews Beobachtungen auch Platin) nicht in deutlichen Kristallen erhalten werden.

Was die Kristallisationsfähigkeit reversibler Kolloide anbelangt, so ist diese Frage in einem meiner Vorträge ausführlich genug behandelt worden (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Physik. Chem. Ges. vom 6. April 1906), und entsprechende Beispiele sowie die Kristallisationsbedingungen dieser Kolloide sind angeführt worden.

Es wäre noch zu bemerken, daß im allgemeinen die Neigung der Stoffe zur Kristallisation aus stark übersättigten Lösungen, in Abhängigkeit von dem gegenseitigen Verhalten der Stoffe zu dem Lösungsmittel, infolge der auftretenden Assoziation der Teilchen, für verschiedene Stoffe verschieden ist; also nur in diesem Sinne darf man von einer größeren oder kleineren Neigung der Stoffe zur Kristallisation sprechen.

Es ist klar, daß es auch für sog. Kristalloide möglich ist, ein derartiges Lösungsmittel aufzusuchen, daß sich bei gegenseitiger Einwirkung dieses Lösungsmittels und des Stoffes eine zähe, halbfeste Flüssigkeit (übersättigte Lösung) statt des reinen kristallinischen Stoffes ausscheiden wird. Entsprechende Beispiele wurden von mir bereits oben angeführt.

---

[1]) Awerkiew, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **34**, 828.

Ich resümiere: Indem wir die Ausscheidung der Stoffe aus ihren Lösungen unter Beachtung der Bedingung, daß der Übersättigungsgrad möglichst gering sei, ausführen, sind wir imstande, sämtliche Stoffe in der Form von Kristallen herzustellen" (l. c. 934—937; 1906).

Aus diesem langen Zitat ergibt sich mit voller Klarheit, daß ich in keinem Fall den Begriff von der Kristallisationsfähigkeit der Kolloide mit dem Begriffe von der Kristallinität der Teilchen, aus denen die Kolloide bestehen, verwechselt habe. Zur Anerkennung der Kristallinität der Teilchen, aus welchen die Kolloide bestehen, haben mich erst meine Versuche, welche sehr viel Zeit und Ausdauer in Anspruch genommen haben, gebracht. Erst nachdem ich mich vollkommen davon überzeugt hatte, daß die Teilchen kolloider Lösungen durch Erhöhung des Auflösungsvermögens des Mediums zu deutlichen Mikrokristallen anwachsen, wobei die Geschwindigkeit dieses Wachtums von der Zunahme des Auflösungsvermögens des Mediums abhängig ist, und daß die Teilchen kolloider Niederschläge zwar langsam (wegen der Verunreinigungen), aber immerhin die Übersättigung stark übersättigter Lösung aufheben, erst nachdem und nicht früher habe ich vor der Russischen Chemischen Gesellschaft am 7. September und am 7. Dezember 1906 zwei Vorträge unter den Titeln: „Zur Frage nach der Natur sog. amorpher Niederschläge"[1]) und „Zur Frage der Selbständigkeit des kolloiden und des amorphen Zustands"[2]) gehalten.

In dem Referate des ersten Vortrags (S. 1087) steht folgendes:

„In einer meiner früheren Mitteiligungen habe ich bereits darauf hingewiesen, daß eigentlich gar keine Gründe vorhanden sind, den einzelnen Körnern amorpher Niederschläge, welche bei der Reaktion doppelter Umsetzung entstehen, eine Regelrechtigkeit abzusprechen, d. h. dieselben für feste Flüssigkeiten zu halten, denn die Hauptkriterien für die Entscheidung über die Kristallinität eines Stoffes dürften für den gegebenen Fall auf Grund der oben auseinandergelegten Erwägungen unanwendbar sein. Heute kann ich auf Grund der von mir neuerhaltenen experimentellen Daten (einzelne Versuche haben

---

[1]) P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 1087 (1906).
[2]) P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 1399 (1906).

von 4—5 Monaten in Anspruch genommen) ganz positiv behaupten, daß die Mehrzahl der amorphen Niederschläge kristallinisch ist, und daß die allerfeinsten dieser Niederschläge Zusammenhäufungen von ultramikroskopischen unterentwickelten Kristallkeimen sind.

Als Hauptbasis für eine derartige Behauptung wurde die Tatsache betrachtet, daß es mir gelungen ist, erstens eine Regelmäßigkeit der Zunahme der Anzahl dieser Kristallkeime und der Verminderung ihrer Größen in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrad der Lösungen zu verfolgen, und zweitens das Anwachsen solcher Keime zu zwar sehr feinen, aber immerhin ganz ausgesprochen kristallinischen Individuen experimentell zu beweisen.

Eine genauere Beschreibung reserviere ich für eine Abhandlung, welche in kurzer Frist der Redaktion dieses Journals zugesandt wird; hier will ich mich bloß auf allgemeine Schlußfolgerungen beschränken, wobei ich die Bemerkung machen muß, daß die beobachteten Erscheinungen sowohl für Salze wie $BaSO_4$ wie auch für irreversible Kolloide wie $Al(OH)_3$ qualitativ vollkommen gleich sind.

Für die letzten ist nur eine bedeutend längere Zeitdauer ihres Kontakts mit Wasser (dem Lösungsmittel) erforderlich, um deutlich-kristallinische Individuen zu erhalten. (Diese Zeitdauer schwankt, je nach dem Übersättigungsgrade, bei welchem die Gallerte erhalten worden ist, zwischen einigen Tagen und einigen Monaten)" (l. c. 1087—1088, 1906).

Auf Seite 1399 des Referats des zweiten Vortrags steht geschrieben:

„Aus den früheren Mitteilungen kann man schließen, daß der Verfasser, in dem Maße wie ihm neue experimentelle Daten zugingen, auf die herrschenden Ansichten in bezug auf den kolloiden und den amorphen Zustand verzichten mußte. Nachdem der Verfasser die Einheitlichkeit der Ursachen und die Allgemeinheit dieser Zustände festgestellt und die Möglichkeit eines Übergangs von Kristallen durch eine Reihe verschiedenartiger Niederschläge zu Gallerten (es wurde eine vollkommene Gelatinierung beobachtet) nachgewiesen hat, kommt er auf Grund seines Studiums der Mikrostruktur und der nachfolgenden Kristallisation dieser Niederschläge zur vollkommenen

Ableugnung der Auffassung kolloider und amorpher Gebilde als besonderer Zustände der Materie. Ebenso verwirft der Verfasser ganz kategorisch die Möglichkeit, diese Niederschläge als feste Flüssigkeiten aufzufassen. Wie bereits mitgeteilt, bestehen Hydrosole und Hydrogele aus zwei Phasen: flüssig-gesättigter Lösung und fest-ultramikroskopischen Kriställchen" (l. c. 1399; 1906).

Aus diesen Fragmenten meiner im Jahre 1906 gehaltenen Vorträge tritt deutlich hervor, daß ich bei dem Nachweise der Kristallinität der Teilchen kolloidamorpher Bildungen einen langen und mühsamen experimentellen Weg gegangen bin.

Es versteht sich von selbst, daß ein Forscher bei der Ausführung irgendeiner Untersuchung gewisse Leitideen, welche den Verlauf dieser experimentellen Untersuchung nach der einen oder nach der anderen Richtung lenken, haben muß; solche Leitideen habe ich natürlich auch gehabt: das waren bestimmte Vorstellungen von dem Mechanismus des Kristallisationsprozesses. Doch habe ich diese Grundideen erst dann veröffentlicht, als ich mich durch die Erfahrung von ihrer Richtigkeit vollkommen überzeugt hatte; dies wird Ihnen aus dem folgenden Fragmente des Referates meines Vortrags[1]) vom 1. Februar 1907 klar werden.

„Die Erfahrung lehrt uns, daß kleinste Massen eines kristallinischen Stoffes, deren Größen sogar an der Grenze des mikroskopischen Sehens liegen, nicht imstande sind, bei gegenseitigem Zusammenstoßen ein homogenes kristallinisches Ganzes zu bilden; die Daten der Ultramikroskopie und vergleichende Messungen der Grenzdicken flüssiger und fester Häutchen geben uns die Möglichkeit, den Schluß zu ziehen, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle auch ultramikroskopische Massen fester Stoffe nicht imstande sind, durch Vereinigung miteinander große Kristalle zu bilden. Andererseits zeigt uns die Erfahrung unmittelbar, daß aus Lösungen und Flüssigkeiten unter bestimmten Bedingungen Kristalle entstehen und wachsen. Hieraus folgt, daß es gewisse bewegliche Stoffmassen gibt, welche eine vektoriale Kohäsion besitzen, deren Größen außerhalb der Grenzen des ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegen, und welche bei ihrer Vereinigung mikro- und makroskopische Kristalle bilden.

---

[1]) P. P. von Weimarn, „Über die Hydrosole". Journ. Russ. Chem. Ges. **39**, 304 (1907).

Das oben Dargelegte bietet die Grundidee, welche mir als Leitfaden bei meinem Studium des kolloiden und des kristalloiden Zustandes, welches ich schon seit mehr als einem Jahre begonnen habe, dienten (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Phys. Chem. Ges. Nr. 2, 3, 4, 6, 7 und 10 für den Jahrgang 1906).

Diese Erwägungen habe ich in vollem Umfange früher nicht dargelegt; denn dieselben führen unmittelbar, wie es leicht ersichtlich ist, zu dem Schlusse, daß der kolloide und der amorphe Zustand den herrschenden Ansichten zuwider als besondere (selbständige) Zustände der Materie undenkbar sind; zugleich mußte die experimentelle Begründung dieser Erwägungen viel Mühe und Zeit in Anspruch nehmen, und ist in ihren Hauptteilen erst vor kurzem zu Ende gebracht worden.

Diese Erwägungen geben zugleich den Schlüssel zum klaren Verständnis der Möglichkeit der Existenz von flüssigen Kristallen, des Wachstums größerer Kristalle auf Kosten von kleineren, der Übersättigungs- und Unterkühlungserscheinungen usw.

In einem Referat ist es unmöglich, sich bei diesen Fragen eingehend aufzuhalten, darum werde ich mich mit denselben in einer Mitteilung befassen, welche ich zu machen gedenke, sobald die Mikrophotographien fertiggestellt sind . . . . ." (S. 304—305; 1907).

Ich glaube, meine Herren, daß die bereits angeführten Fragmente aus den Referaten meiner Vorträge vor der Russischen Chemischen Gesellschaft im Jahre 1906 mehr als genügend sind, um zu beweisen, daß ich in Wirklichkeit erst dann von der Kristallinität der Teilchen kolloidamorpher Bildungen zu sprechen angefangen habe, als mir meine Erfahrung dazu die nötigen Grundlagen gab.

Was den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands anbelangt, so hängt er natürlich davon gar nicht ab, ob die Teilchen kolloidamorpher Gebilde kristallinisch sind oder nicht.

Für diesen Satz ist nur wesentlich, daß unter gewissen physikalisch-chemischen Niederschlagsbedingungen ein beliebiger Stoff im kolloiden Zustande erhalten wird.

Im Anfang meiner Arbeit bin ich rein induktive Wege gegangen

und begnügte mich mit dem Niederschlagen fester Stoffe in flüssigem Medium; doch später, bereits im Jahre 1906, habe ich auch die deduktive Richtung eingeschlagen und habe meine Schlüsse auf sämtliche Fälle des Niederschlagens von Stoffen, sowohl in gasförmigem wie auch in flüssigen und festen Medien, verallgemeinert, wobei ich auch einige entsprechende Versuche aufstellte.

Aus einigen Zitaten aus den Referaten meiner Vorträge vor der Russischen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1906 und die vier ersten Monate 1907 wird Ihnen dieses sofort klar werden.

Der deduktive Weg meiner Untersuchung bestand aus einer theoretischen Analyse des Mechanismus des Niederschlagsprozesses der Stoffe in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrade, welcher seinerseits die Bildungsgeschwindigkeit neuer Phasen im System bedingt.

Im Referate meines Vortrags[1]) vom 7. September 1906 unter dem Titel: „Die Übersättigung als Hauptursache des kolloiden Zustands“ steht geschrieben:

> „Der Verfasser hat den Einfluß, welchen die Übersättigung auf die Größen und die Zahl der Kristallkeime ausübt, untersucht. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten erlauben zu behaupten, daß eine starke Übersättigung der Hauptgrund der Entstehung des kolloiden Zustands ist, und daß ohne diese, die Entstehung sowohl von Hydrosolen wie auch von Gallerten unlöslicher sowie auch löslicher Verbindungen nicht denkbar ist“ (S. 1088; 1906).

Auch wurden von mir im Referate meines Vortrags vom 7. Dezember 1906 die Schlußfolgerungen über den Bildungsmechanismus kolloider Systeme bei dem Niederschlagen eines festen Stoffs aus flüssiger Lösung auf alle Fälle der Entstehung neuer Phasen verallgemeinert, was aus den folgenden Zeilen ersichtlich ist:

> „Neue Phasen erscheinen im allgemeinen ursprünglich in ultramikroskopischem Zustande, was sich besonders bei beträchtlicher Verlaufsgeschwindigkeit des Prozesses bemerken läßt[2]): z. B. beim Entmischen von Lösungen zweier Flüssigkeiten, bei Reaktionen in gasförmigem Zustande, wobei ein flüssiges Reaktionsprodukt, wie dies noch Tyndall gezeigt

---

[1]) P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 1088 (1906).

[2]) Bei kleinen Geschwindigkeiten entstehen wenige Kondensationszentren, und darum kann man das ultramikroskopische Stadium leicht übersehen.

hat, entsteht, bei rascher Dampfkondensation usw. Der Mangel an vektorialer Kohäsion verleiht diesen Erscheinungen einen eigentümlichen Charakter.

Zuweilen wird die Übersättigung der Lösungen auch damit erklärt, daß die sich ausscheidende Phase ultramikroskopisch ist.

Die oben angeführten Schlußfolgerungen sind nur Einzelfälle des allgemeinen Naturgesetzes, welches mit besonderer Klarheit von Wilhelm Ostwald formuliert wurde und darin besteht, daß ein Stoff anfänglich in unstabilem Zustande, welcher dem ursprünglichen am nächsten steht und den größten Vorrat an freier Energie besitzt, erhalten wird. Darum scheiden sich zuerst feine Tropfen und feine Kriställchen aus, welche durch Destillieren oder durch Auflösen die Oberflächenenergie zu vermindern streben.

Es liegt klar zutage, daß in einzelnen Fällen amorphe Niederschläge aus Kriställchen weniger beständiger Modifikationen bestehen können. Wegen der engen[1]) Grenzen eines Referats mußte der Verfasser die übrigen Seiten dieser Frage ohne Beleuchtung lassen" (S. 1400—1401; **1906**).

Daß amorphe Niederschläge aus weniger stabilen Modifikationen des Stoffes bestehen können, habe ich noch in meinem Vortrage vom 6. April 1906 geschrieben:

„Wie z. B. bei $Mn(CNS)_2$ aus Lösungen von verschiedenen Übersättigungsgraden bei gewöhnlicher Temperatur verschiedene Hydrate mit verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften ausgeschieden werden, ebenso können und müssen

---

[1]) In Wirklichkeit hatte ich mich in diesem Vortrage außerdem noch mit der Frage der gleichen Wirkung der Bildungsgeschwindigkeit neu entstehende flüssiger und fester Phasen auf die Größe der Tropfen und der Kristalle dieser Phasen beschäftigt.

Das oben Gesagte folgt z. B. aus den ersten zehn Zeilen eines meiner Vorträge vom 13. September 1907 (Journ. Russ. Chem. Ges. **39**, 1907, 1155), welche lauten:

„Schon in der Dezembersitzung 1906 hat der Verfasser darauf hingewiesen, daß der Einfluß der Bildungsgeschwindigkeit einer flüssigen Phase auf die Größe der sie bildenden Tropfen (die Form eines Aggregates individueller kristallinischer Massen beim Übergang von Gas zu Flüssigkeit kommt einer Kugel nahe) genau derselbe ist wie der Einfluß der Bildungsgeschwindigkeit einer festen Phase auf die Größe der sie bildenden Kristalle (ein Aggregat individueller kristallinischer Massen, beim Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen, hat die Gestalt eines Polyeders) . . ."

auch z. B. bei $BaSO_4$ bei verschiedenen Übersättigungsgraden verschiedene Modifikationen und Polymorphieerscheinungen existieren. Der Unterschied liegt nur daran, daß wir noch keine Mittel kennen, um kristallinische Formen bei sog. amorphen Stoffen festzustellen" (S. 646; **1906**).

Aus diesen Zitaten tritt klar hervor, daß noch gegen Ende 1906 meine Vorstellung von dem kolloiden Zustande sich bedeutend erweiterte und nicht nur die Systeme Flüssigkeit + fester Stoff umfaßte, sondern auch sämtliche Systeme, welche im April—Mai 1907 (Koll.-Zeitschr., Bd. I) Wo. Ostwald in seiner ganz besonders hervorragenden Arbeit: „Über die Systematik der Kolloide", „disperse Systeme" nannte.

Ich strebte nach dem Beweise der Allgemeinheit des kolloiden Zustands in dieser weiten Auffassung nicht nur auf induktivem Wege, sondern auch auf deduktivem, durch eine Analyse des Aggregationsprozesses im weiten Sinne des Begriffs.

In dem Referate meiner Mitteilung vom 5. April 1907 unter dem Titel „Emulsionen[1]) (Sole) und Lösungen" bin ich wieder einmal auf den Bildungsmechanismus fester und flüssiger ultramikroskopischer Phasen speziell zurückgekommen; ich werde hier den vollen Text dieses Referats aufführen:

„Der Verfasser spricht über die allgemeinen Herstellungsmethoden der Emulsionen, welche darauf beruhen, daß der Kristallisationsprozeß auf die Weise reguliert wird, daß sich an verschiedenen Punkten der Lösung, voneinander unabhängig, feinste kristallinische Massen bilden, welche sich noch in Bewegung befinden, aber nur sehr schwer sich zu größeren Komplexen vereinigen können.

Weiter erklärt der Verfasser die Erscheinungen der Übersättigung, der Unterkühlung, größerer Löslichkeit und anderer Eigenschaften kleiner Kristalle durch die Verschiedenheiten der Struktur, welche unbedingt zwischen der oberflächigen Zone des Kristalls und seinem Kerne existieren müssen; es versteht sich von selbst, daß die Eigenschaften sehr feiner Kristalle ganz wesentlich von diesen Verschiedenheiten bedingt werden.

---

[1]) Russisch kann man „Kriställchenemulsion" ebenso wie „Tröpfchenemulsion" sagen. (S. z. B. Grundzüge der Chemie von Mendelejew.) Als ich diese Mitteilung machte, war mir die Systematik Wo. Ostwalds nicht bekannt, so daß ich die Kolloide nicht in Suspensions- und Emulsionskolloide einteilte.

Die „Sole“ werden von dem Verfasser auf Grund seiner Erfahrung als zweiphasige Systeme angesehen, welche aus in einer denselben gegenüber gesättigten Lösung suspendierten kristallinischen Masse bestehen.

Die Größe dieser Kriställchen kann außerhalb der Grenzen der ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegen, und die Eigenschaften solcher kristallinischer Massen können den Eigenschaften der Teilchen wahrer Lösungen nahe kommen.

Der einzige qualitative Unterschied zwischen feinen Solen praktisch unlöslicher Stoffe und wahren Lösungen besteht nach den Ansichten des Verfassers darin, daß die Stabilität der ersten ausschließlich von der Langsamkeit des Umkristallisationsprozesses (infolge geringer Löslichkeit) bedingt ist, wogegen die Stabilität wahrer Lösungen von diesem Faktor ganz unabhängig ist.

Sol und Lösung stehen zueinander wie Dampf und feiner Nebel. (Die Bildung von Emulsionen in Gasen und von Emulsionen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten fügt sich denselben Gesetzmäßigkeiten[1]) wie die Bildung von Emulsionen fester Stoffe in Lösungen. Darum erstrecken sich die allgemeinen Sätze, welche der Verfasser für die letzteren abgeleitet hat, gleichfalls auch auf die ersteren.)

Eine Lösung stellt in ihrem Endzustande, wenn sich in derselben sämtliche scharf auftretenden chemischen Prozesse abgespielt haben, ein System dar, dessen Gleichgewicht von der gegenseitigen Massenwirkung des Lösungsmittels und der Endprodukte chemischer Umwandlungen des gelösten Stoffes bedingt ist.

Unabhängig von seinem Willen[2]) hat der Verfasser nicht die Möglichkeit seine Mitteilung ausführlicher zu referieren.

Die Untersuchung wird fortgesetzt“ (S. 619—621; 1907).

Doch wurde der Erweiterung meiner Vorstellungen von dem kolloidem Zustande auch hiermit keine Grenze gestellt; außer den

[1]) Vgl. mit dem Zitat aus dem Referate meines Vortrages vom 7. Dezember 1906, und mit der langen Fußnote zu diesem Zitat.

[2]) Gegen Schluß des Sitzungsprotokolls der Russischen Chemischen Gesellschaft im Dezember 1906 wurde die Regel veröffentlicht, daß ein Referat nicht über 300 Worte enthalten darf; diese Vorschrift hat das Referieren der Vorträge insbesondere von theoretischem Charakter ungemein schwierig gemacht.

kolloiden Systemen, welche durch Aggregation die Dimensionen ihrer Teilchen progressiv vergrößern, habe ich auf zwei neue allgemeine Fälle kolloider Systeme hingewiesen: im ersten Fall vermindern die Systeme im Laufe der Zeit die Größen ihrer Teilchen (siehe das Referat meines Vortrags vom 13. September 1907: „II. Das Lösen und die Lösungen", A. „Allmählichkeit des Übergangs grobkristallinischer Suspensionen durch Sole zu wahren Lösungen"); im zweiten Fall entstehen die Teilchen an einer Stelle im Medium und zugleich verschwinden sie an einer anderen Stelle (dynamisches Gleichgewicht).

Über diese letzteren Systeme habe ich in meinem Vortrage vor der Russ. Chem. Gesellschaft am 13. September 1907 berichtet; im Referate dieses Vortrags steht folgendes geschrieben[1]):

> „Unter Beachtung der Tatsache, daß die kinetische Theorie dank den Fortschritten der modernen Kolloidchemie immer mehr und mehr reelle, experimentelle Bestätigung findet, und wenn man sich dessen erinnert, daß sich die Anziehung zwischen den Teilchen auch oberhalb des kritischen Punkts offenbart, kommt man zu dem Schluß, daß die Übergänge flüssig — fest und auch Gas — Flüssigkeit sich auf die Weise vollziehen, daß die Systeme sich eine Unhomogenität aneignen; wie in Gasen, so existieren auch in Flüssigkeiten vor der Erreichung der Temperaturen der Verflüssigung resp. Erstarrung feinste Tropfen und Kristalle; nur wachsen sie deswegen nicht, weil sie an einer Stelle entstehen und zugleich an einer anderen verschwinden usw." (**39**, 1156; **1907**).

Ich bin überzeugt, meine Herren, daß, wenn ich mich nur auf meine Arbeiten von September 1905 bis Dezember 1906 stütze, ich vollkommen objektive Daten an der Hand habe, die folgende Schlüsse zu ziehen erlauben:

I. Der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands habe ich einen unvergleichlich weiteren Umfang und reicheren Inhalt gegeben, als es von irgend jemand vor der Publikation meiner Arbeiten ausgeführt wurde.

Der Gedanke van Bemmelens, welcher die kolloide Abschei-

---

[1]) Ausführlicher: siehe P. P. von Weimarn, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 212—230 (1911).

dung als einen Entmischungsprozeß zweier Flüssigkeiten angesehen hat, die Vermutung Mendelejews, daß die Stoffe bei ihrem Niederschlagen angeblich über ein unbeständiges kolloides Stadium schreiten und schließlich die Schlußfolgerung Müllers, daß der kolloide Zustand verschiedenen Gruppen von Stoffen qualitativ eigen ist, — alle diese Gedanken sind als Bestandteile in meiner Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands, welche viel umfassender ist, inbegriffen.

Wenn ich in meinem Vortrage vom 2. Februar 1906 die Allgemeinheit des kolloiden Zustands mit der Allgemeinheit eines der drei gewöhnlichen Aggregatzustände (gasförmig, flüssig, fest) verglichen habe, so waren in meinen letzteren Vorträgen für dasselbe Jahr diese drei Aggregatzustände schon alle zusammen in der Allgemeinheit des kolloiden Zustands einbegriffen; denn diese Allgemeinheit bezog sich (Dezember 1906) auf die ultramikroskopischen Stadien des Entstehens neuer Phasen (im Jahre 1907 auch des Verschwindens) im allgemeinen.

> „Die Entdeckungen," sagte der große Gelehrte Laplace, „sind Zusammenstellungen von Ideen (ich würde beifügen und Fakten), welche sich zu verbinden imstande sind, doch bisher voneinander getrennt waren."

Ich erlaube mir den Anspruch zu erheben, daß ich bei der Entwicklung des Inhalts und des Umfangs der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands eine solche Entdeckung gemacht habe.

II. Die Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands in einer so weiten Auffassung wurde von mir im Jahre 1906 sowohl auf induktivem (experimentellem) wie auch auf deduktivem Wege (theoretische Analyse der Prozesse der Aggregation und des Lösens) in den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands der Materie umgewandelt.

Es ist mir durchaus nicht bekannt, daß irgendeiner der Gelehrten bis 1906 auch nur auf einem einzigen der obenerwähnten Wege (z. B. nur dem deduktiven) den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands der Materie aufgestellt hat.

Darum halte ich mich für berechtigt, meine Prioritätsrechte in dieser Beziehung aufrecht zu erhalten.

---

[1]) Es handelt sich hier natürlich um die Ursache, die die Entstehung der kolloiden und der amorphen Zustände bei der Kristallisation von Stoffen aus Lösungen bedingt.

Ich will jetzt das Referat meines umfangreichen Vortrags „Zur Lehre von den Zuständen der Materie", welchen ich am 5. April 1907 vor der Abteilung Chemie der Russischen Physikalisch-Chemichen Gesellschaft gehalten habe, anführen; dieses Referat erschien im Journal d. Russ. Chem. Ges. für dasselbe Jahr 1907, S. 619—621. In diesem Referat steht folgendes geschrieben:

„Der Verfasser berichtet den allgemeinen Teil seiner Arbeit und illustriert seine Mitteilung mit Versuchen und Demonstrationen von Mikro- und Ultramikrophotographien, welche die Kristallinität der Struktur sog. amorpher und gallertartiger Stoffe klarlegen.

Auf Grund experimenteller Daten, welche bei dem Studium des Einflusses der Bildungsgeschwindigkeit auf den Kristallisationsprozeß verschiedener Stoffe erhalten wurden (über hundert untersuchter Stoffe), kommt der Verfasser zu den folgenden Hauptschlüssen:

I. Die sog. kolloiden und amorphen Zustände, ebenso wie der kristallinische, sind allgemeine Eigenschaften der Materie.

II. Die kolloiden und amorphen Zustände existieren nicht als besondere Zustände der Materie, sondern sind nur Erscheinungsformen kristallinischer Gebilde.

III. Die grundlegende und zugleich die einzige Ursache der Entstehung sog. kolloider und amorpher Zustände wurzelt ausschließlich in den Richtungen, welche von dem Kristallisationsprozesse angenommen werden, infolge der hohen Werte der relativen Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes im Innern der Lösung wie auch eines anderen Faktors, welcher hauptsächlich von der Zusammensetzung des Stoffes und der Zähigkeit des Mediums, in welchem sich die Kristallisation abspielt, bedingt wird.

IV. Die Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten in konzentrierten Gallerten sind sehr gering, und in einzelnen Fällen sind sie praktisch gleich Null.

V. Die Kristallisationserscheinungen bei Reaktionen in Lösungen werden von denselben Gesetzen regiert wie bei Reaktionen zwischen Gasen, bei denen feste Stoffe gebildet werden.

VI. Durch allerschnellste Bildung eines festen Stoffes aus Gasen, Flüssigkeiten oder Lösungen, sei es durch rasches Sinken des Gas- oder osmotischen Druckes oder der Temperatur, wird einzig und allein ein Zusammenbinden elemen-

tarer kristallinischer Massen zu minimalsten kristallinischen Individuen, welche sich, ohne sich nacheinander zu ordnen, verteilen, erzielt. (Bei der Bildung schwerlöslicher Stoffe infolge von Reaktionen in starken Lösungen und bei der Entstehung eines festen, schwerflüchtigen Körpers, durch gegenseitige Einwirkung von Gasen[1]), welche einen hohen Druck haben, findet augenscheinlich für die sich ausscheidenden Stoffe ein rasches Sinken der Drucke (Gas- oder osmotischer Druck) statt. Bei rascher Drucksteigerung gilt für die Kondensation der Dämpfe bis zu festem Zustande dieselbe Gesetzmäßigkeit wie in den übrigen Fällen rascher Bildung fester Stoffe).

VII. Die kristallinische Struktur ist durch die innere Symmetrie des Baues elementarer Stoffmassen bedingt; sie wird beim Übergang in den gasförmig-flüssigen Zustand nicht aufgehoben (doch kann sie Übergänge in andere Symmetriearten erleiden), nur werden die elementaren Massen durch Zuwachs der lebendigen Kraft gezwungen, sich schon nicht mehr parallel zu den entsprechenden Symmetrieelementen zu verschieben. Die Zähigkeit der Lösungen mit großem Gehalt an einem festen Stoff und die Zähigkeit einer Flüssigkeit in der Nähe ihres Erstarrungspunkts werden durch das Bestreben der elementaren Massen bedingt, sich zueinander parallel zu verschieben, wobei dieses Bestreben unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen nicht gewährt werden kann.

VIII. Zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit sowie zwischen einer Flüssigkeit und einem kristallinischen Stoffe müssen die gleichen Verhältnisse und identische Bedingungen des gegenseitigen Übergangs existieren.

Auf Grund des oben Gesagten kommt der Verfasser zu dem Schluß, daß nicht nur die Kolloide und die Kristalloide keine

[1]) Z. B. die Reaktion im gasförmigen Zustand: $NH_3 + HCl = NH_4Cl \downarrow$; nebenbei will ich bemerken, daß der Einfluß der Konzentration (des Druckes) der reagierenden Gase und ihres Feuchtigkeitsgrades auf die Kristallgröße des bei obiger Reaktion entstehenden NH_4Cl-Niederschlages seit 1922 unter meiner Leitung von meinem Schüler T. Hagiwara von quantitativer Seite aus eingehend studiert wird (Laboratorium für physikalische Chemie der Kaiserlichen Universität zu Kyoto; Direktor: Prof. Dr. Y. Osaka).

besonderen Welten der Materie darstellen, sondern auch der gasförmig-flüssige und der kristallinische Zustand ihrem innigsten Wesen nach keine Antithesen sind" (l. c. 619 bis 621; April **1907**).

Meine erste Abhandlung[1]) in deutscher Sprache, welche eine kurze und darum keine vollständige Darlegung der Resultate meiner Arbeiten vom September 1906 bis Mai 1907 ist, erschien im September-Heft 1907 der Kolloid-Zeitschrift (**2**, 76—83; 1907). Aus dieser Abhandlung möchte ich hier drei Zitate anführen, welche deutlich davon sprechen, daß die Entstehung kolloider Lösungen und Niederschläge gar nicht durch chemische Bildungsreaktionen eines schwerlöslichen Stoffes allein, sondern bei allen Mitteln des Niederschlagens eines beliebigen festen Stoffes erzielt wird.

1. „Diese Erscheinung erwies sich als ganz allgemein für die mannigfaltigsten Verbindungen und bei Benutzung beliebiger Hilfsmittel zur Erniedrigung der Löslichkeit der untersuchten Körper" (78).

2. „Fassen wir nun diese makroskopischen, mikro- und ultramikroskopischen Tatsachen zusammen, so ergibt sich zwingend der Schluß, daß jede beliebige feste Substanz (Element oder Verbindung) sowohl in Form von Solen (kristallinischen Suspensionen) und Gallerten als auch in Form verschiedenartiger Niederschläge, die sich nur durch die verschiedene Größe des kristallinischen Korns voneinander unterscheiden, erhalten werden kann.

Die oben dargelegten Gesetzmäßigkeiten der Niederschlagsbildungen gelten für jede Art der Kristallisation oder festen Ausscheidung eines Körpers innerhalb der ihn bildenden Lösung d. h. unabhängig im allgemeinen von den Mitteln, welche diese Kristallisation oder Niederschlagsbildung überhaupt hervorrufen" (80—81).

3. „Diese vier Thesen stellen nur durch das Experiment gewonnene Tatsachen dar und hängen von keinerlei

[1]) Die Tatsache selbst, daß von mir der Satz von der Allgemeinheit des Kolloidzustandes ausgesprochen wurde, wurde schon im Mai 1906 in deutscher Sprache an die Öffentlichkeit gebracht: siehe z. B. Nr. **39** der „Chemiker-Zeitung" (S. 476) vom 16. 1906; vgl. auch Nr. **61** der „Chemiker-Zeitung" (S. 746) vom 1. August 1906.

theoretischen Spekulationen ab. Und zwar gelten diese Sätze selbstverständlich nicht nur für eine Kristallisation, die durch zwei aufeinander reagierende Lösungen zustande gebracht wird, sondern in allen Fällen, in denen ein fester Körper entsteht" (82).

Obgleich diese Zitate mit voller Deutlichkeit darauf hinweisen, daß ich die Erscheinung des kolloiden Niederschlagens (der Bildungsweise kolloider Lösungen und kolloider Niederschläge) auf die denkbar allgemeinste Weise auffaßte, so sind doch einige meiner Zeitgenossen der Meinung gewesen, ich hätte die kolloide Synthese z. B. auf das Niederschlagen von Stoffen auf chemischem Wege beschränkt. Um diese irrtümliche Ansicht zu widerlegen, habe ich die obigen Zitate aus meiner ersten deutschen Abhandlung vom Jahr 1907 angeführt.

Aus dem obenangeführten Zitat aus meinem Vortrage (5. April 1907) „Zur Lehre von den Zuständen der Materie", VII. Satz, folgt, daß die Kristallinitätshypothese von M. L. Frankenheim von mir Anfang 1907 fast bis auf ihre äußersten logischen Grenzen gebracht wurde, d. h. bis zur Anerkennung der Kristallinität oder besser der Vektorialität der sich in Lösungen, Flüssigkeiten und Gasen befindenden Teilchen (Moleküle und Atome).

M. L. Frankenheim selbst (loc. cit.) war der Meinung, daß nur die festen Stoffe kristallinisch sind; die Gase und die Flüssigkeiten erkannte er als amorphe Stoffe.

Obgleich es nicht meine Absicht ist, die Darlegung der Geschichte der Kolloidlehre weiter als Mitte 1907 zu bringen, muß ich hier dennoch die Bemerkung machen, daß ich in meinen Arbeiten für die Jahre 1914 und 1916 (Sitzungsprotokolle der Abt. d. Chem. d. Russ. Phys. Chem. Ges. vom 4. Dezember 1914 und 28. April 1916) notwendigerweise den Schluß ziehen mußte, daß

„die Vektorialität in der Struktur des Atoms selbst wurzelt" und daß „die inneren und die äußeren Atomvektorialitäten miteinander eng verbunden sind; von dem Charakter dieser Vektorialitäten hängen mehrere Eigenschaften der Grundstoffe, vor allen Dingen die periodische Wiederkehr einiger dieser Eigenschaften ab"; ferner daß „die Kondensation der Grundmaterie zu Atomen einen vektorialen Charakter hat[1])."

---

[1]) Journ. Russ. Chem. Ges. **48**, 1296 (1916).

Dieser Kondensation ist ein Abschnitt meines Vortrags vom 4. Dezember 1914 gewidmet; dieser Abschnitt trägt den Titel „Atome chemischer Elemente als Produkte „dispersoider Kondensation" (Seiten 1914—1920).

Es ist interessant zu bemerken, daß meine Vorstellungen von der Vektorialität des interatomaren Baues zwei Gleichgesinnte unter den amerikanischen Gelehrten, C. N. Lewis und Jrving Langmuir, gefunden haben; diese Forscher, welche von anderen Erwägungen ausgegangen sind als ich, sind zu einer Theorie des sog., ‚cubical atom" gekommen.

Es möge mir erlaubt sein, meine Herren, mich über diese Theorie in dem Sinne zu äußern, daß dieselbe trotz ihrer Vorzüge im Laufe der Zeit, ich nehme mir die Freiheit, dies mit vollkommener Überzeugung vorauszusagen, sich zu modifizieren gezwungen sein wird und zwar in dem Sinne, daß die vektoriale Elektronenkondensation zu Atomen bedeutend vielfaltiger aufzufassen wäre (z. B. die 32 Symmetriearten), und daß die Verwandtschaft der Elemente entsprechender Gruppen des periodischen Systems auch in einer Verwandtschaft vektorialer Atomstrukturen zum Vorschein kommen müßte.

So hat also die Kristallinitätshypothese kolloidamorpher Bildungen M. L. Frankenheims in meinen Arbeiten ihre weitere Entwicklung gefunden, wobei sie von mir zu ihren äußersten logischen Grenzen geführt wurde[1]); ich habe sie in eine Theorie von der Vektorialität der Materie und nicht nur der festen Stoffe, wie M. L. Frankenheim dachte, umgewandelt.

Ich bin ganz überzeugt, daß eine so weite Entwicklung der Hypothese M. L. Frankenheims zu einer Versöhnung der Anhänger der Ansichten M. L. Frankenheims mit den Anhängern der Ansichten Fuchs-Tammanns führen wird.

Stellen Sie sich, meine Herren, mit mir zusammen einen Grundstoff vor, dessen Moleküle aus einem einzigen Atom bestehen, wobei Sie einerseits diesen Grundstoff in der Form eines denkbar homogenen würfelförmigen Kristalls und andererseits einen aus dem Glase desselben Grundstoffs ausgeschnittenen Würfel vor Augen haben, in welchem sich die Atome im Zustande möglichst vollkommener Desorientiertheit zueinander befinden.

[1]) Wie bereits erwähnt, bin ich der Meinung, daß, sollte es uns einmal gelingen, die Struktur eines Elektrons aufzudecken, diese Struktur sich als vektoriale erweisen würde usw. usw.

Nehmen wir an, beide Würfel befinden sich bei möglichst niedriger Temperatur. Es ist einleuchtend, daß die Kräfte in beiden Würfeln vektorial sind, d. h. daß beide Systeme vektorial sind, nur sind die Orientierungsgrade der Atome in beiden Würfeln ganz verschieden.

In dem Kristallwürfel ist der Orientierungsgrad (das Verhältnis orientierter Atome zu nicht orientierten) äußerst hoch (für den theoretisch denkbaren Grenzfall steigt er fast in die Unendlichkeit), dagegen ist er in dem Glaswürfel ungemein niedrig (für den theoretisch denkbaren Grenzfall vom Nullwert kaum zu unterscheiden).

Ja, sollte man sogar den Orientierungsgrad der Atome für den **theoretisch denkbaren Grenzfall** bei einem Glas gleich Null annehmen, so dürften wir dennoch nicht behaupten, wir hätten dadurch die Atomkräfte unvektorial gemacht oder die Vektorialität des interatomaren Baues aufgehoben.

Da die letzten Vektorialitätskategorien sich weder in flüssigem noch in gasförmigem Zustande vernichten lassen, so können die Anhänger der Ideen von Fuchs-Tammann den Grenzzustand des Glases „feste Flüssigkeit" oder meinetwegen „festes Gas" nennen, ich aber werde einen derartigen Zustand als dem atomdispersen, maximal desorientierten, jedoch dem vektorialen und festen Zustande der Materie nahen bezeichnen, und ein gewöhnliches Gas (z. B. H_2) werde ich als äußersten speziellen Fall disperser Systeme Leere + fest [1]) betrachten.

Und ich werde recht haben:

Sie wollen mich entschuldigen, meine Herren, ich bin auf mein Lieblingsthema gekommen und habe mich von meiner eigentlichen Aufgabe etwas ablenken lassen. Nun komme ich auf dieselbe zurück. Die Zitate aus meinen Arbeiten für die Jahre 1906—07 zeigen, daß ich mich für berechtigt halte in folgender Hinsicht Prioritätsansprüche zu erheben:

I. In der Entwicklung der Kristallinitätshypothese M. L. Frankenheims zu einer Vektorialitätstheorie der Materie (1907).

II. In der experimentellen Begründung der Hypothese Fran-

[1]) Ich halte es für richtig, einen solchen Typus disperser Systeme der Systematik Wo. Ostwalds (siehe unten) beizugeben.

kenheims auf dem Gebiete sog. kolloidamorpher Gebilde und auf dem Gebiete kolloider Synthese (1906—1907).

Es ist klar, daß ich keine Ansprüche erhebe und auch niemals erhoben habe, Urheber der Kristallinitätshypothese kolloidamorpher Bildungen zu sein (dieses Recht gehört anderen Erforschern, insbesondere M. L. Frankenheim); ebensowenig will ich die Priorität beanspruchen, diese Hypothese in das Gebiet der Kolloide wieder eingeführt zu haben; denn dieses Recht gehört z. B. I. Borschtzow (1869), W. W. Nikitin (1900) und R. Zsigmondy (1905); doch habe ich das Recht, an der Hand objektiver Daten die Meinung aufrecht zu erhalten, daß die experimentelle Begründung dieser Hypothese und deren Entwicklung zu einer Theorie nur von mir ausgeführt worden ist.

Z. B., obschon R. Zsigmondy vermutete, daß man für $BaSO_4$ und AgCl in wässerigem Medium keine stabilen kolloiden[1]) Lösungen erhalten kann und zwar wegen des schnellen[2]) Anwachsens der kristallinischen Teilchen dieser Stoffe bis auf die Dimensionen der Mikrokristalle (das schnelle Wachsen ist bedingt durch die relativ merkliche Löslichkeit dieser Stoffe), so hat er es doch niemals versucht, die Kolloidsynthese dieser Stoffe in anderen Flüssigkeiten, in denen diese Stoffe weniger löslich sind, durchzuführen; auch hat R. Zsigmondy keine Versuche zum Nachweis der Kristallinität von AgCl- und $BaSO_4$-Niederschlägen, die zurzeit (1905) von den meisten Gelehrten für amorph gehalten wurden, ausgeführt.

Hieraus geht klar hervor, daß I. Borschtzow (1869), W. W. Nikitin (1900) und R. Zsigmondy (1905) in den Bereich der Kolloide die Hypothese (denn jede Voraussetzung ist, solange sie durch Versuche nicht geprüft worden ist, eine Hypothese) von der Kristallinität derselben wieder eingeführt hatten, d. h. die alte Hypothese Frankenheims[3]) und der Anhänger der Auf-

[1]) Diese Behauptung ist nicht vollkommen richtig; denn bei der Dissoziation komplexer Verbindungen dieser Stoffe in Wasser können, worauf von mir hingewiesen wurde, auch wässerige kolloide Lösungen genügend lange Zeit existieren.

[2]) Hier muß ich aber die Bemerkung machen, daß in Übereinstimmung mit meinen Versuchen, sobald man bei den Herstellungsreaktionen von AgCl und $BaSO_4$ in wässerigem Medium in angemessener Weise gewählte, schwache Konzentrationen der reagierenden Lösungen anwendet, die dispersoiden Kristallisationsstadien bei diesen Stoffen von durchaus merklicher Dauer sind.

[3]) R. Zsigmondy (siehe: Zur Erkenntnis der Kolloide, 1905) verbindet diese Hypothese mit dem Namen Nägelis, was unrichtig ist.

fassung der Kolloide als feiner Suspensionen; was mich anbelangt, so habe ich (indem ich vollkommen zielbewußt stabile kolloide Lösungen von $BaSO_4$, AgCl und vielen anderen Stoffen in alkoholisch-wässerigem Medium hergestellt habe) diese Hypothese durch systematische experimentelle Prüfung bestätigt und auf diese Weise zu einer experimentell begründeten Theorie ausgebildet.

§ 68. Entwicklung der Grahamschen Lehre von den Kolloiden zu der Dispersoidologie. Klassifikation disperser Systeme von Wo. Ostwald. Über die Fortschritte der kolloiden Synthese in den Jahren 1906—1907.

Meine Herren! Aus den vorhergehenden Abschnitten des historischen Teils meines Vortrags ist Ihnen bereits bekannt, wie sich die Lehre von den Kolloiden Grahams immer weiter entwickelte und ausbreitete; in den Jahren 1906—1907 hat sich diese Lehre endgültig in eine äußerst umfangreiche Wissenschaft umgewandelt; ich halte es für am besten geeignet, diese Wissenschaft Dispersoidologie oder Dispersologie zu nennen.

Gestatten Sie mir, meine Herren, noch einmal in kurzer Form zur Entwicklung meiner persönlichen Auffassungen des kolloiden Zustands der Materie zurückzukommen.

Anfangs 1906 hielt ich mich in meinen Vorträgen an die herrschenden Ansichten (Fuchs-Tammanns) von dem Wesen des kolloidamorphen Zustands, d. h. ich betrachtete denselben als einen mehr oder weniger assoziierten amorphen Zustand.

Um es noch genauer auszudrücken, hat mich im Anfang 1906 die Frage nach dem „Wesen" kolloid-amorpher Bildungen verhältnismäßig wenig interessiert; denn ich hatte mir als Ziel gesetzt zu beweisen, daß ein beliebiger Stoff in Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Bedingungen in kristallinischem ebenso wie in amorphem oder kolloidem Zustande erhalten werden kann; daß man jedes Kolloid in Form von Kristallen erhalten und jeden kristallinischen Stoff in ein Kolloid umwandeln kann und schließlich, daß es keine scharfen Grenzen zwischen kristallinischen, amorphen und kolloiden Zuständen gibt, so daß man durch Veränderung der physikalisch-chemischen Bedingungen für einen belie-

bigen Stoff denselben allmählich aus einem Zustande in einen anderen überführen kann.

Alle diese Sätze wurden von mir experimentell begründet und Anfang 1906 in ganz definitiver Form publiziert; wobei sich dieselben auf die temperatur-irreversiblen und ebenso auf die temperatur-reversiblen Subdivisionen des kolloiden Zustands bezogen.

Meine damaligen theoretischen Anschauungen (Anfang 1906) kann man leicht aus einigen Zitaten verstehen.

> „Bei rascher Einwirkung der den Kristallisationsprozeß hemmenden Faktoren ist ein ununterbrochener Übergang (ohne Ausscheidung des Stoffes in festem Zustande) von nichtgesättigter Lösung zu einer Lösung möglich, deren übermäßige Übersättigung sich durch mehr oder weniger erheblichen Assoziationsgrad ihrer Moleküle geäußert hat. Diese Folgerung hat einen ganz allgemeinen Charakter für Lösungen oder Gemische, welche aus einer beliebig großen Anzahl von Stoffen bestehen; zugleich ist sie eine Verallgemeinerung einer ähnlichen Folgerung, welche Professor Tammann in bezug auf aus Molekülen einer einzigen Art bestehende Systeme gezogen hat.“ (Vortrag vom 6. April 1906. S. 653—654.)

Dieser Satz enthält Beobachtungsresultate, nur sind sie vom Standpunkt der Ansichten Fuchs-Tammanns, aber nicht Frankenheims beleuchtet worden.

In demselben Vortrage vom 6. April 1906 habe ich mich zugleich mit der Frage befaßt, ob man kolloide Lösungen aus dem allgemeinen Bereiche der Lösungen absondern kann, wenn man aus den drei Kennzeichen: „1. Langsamkeit der Diffusion, 2. Absonderlichkeiten der inneren Diffusion des Lichtstrahls (Tyndallsches Phänomen) und 3. Konzentrationsveränderung unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft (l. c. 654) ausgeht, und ich bin zum folgenden Schluß gekommen:

> „. . . . hydrosole Lösungen reversibler Kolloide sind wahre, gesättigte oder metastabil übersättigte Lösungen, deren Teilchen so stark assoziiert sind, daß die Kristallisation unmöglich wird. Wenn wir ein anderes Lösungsmittel anwenden oder in einzelnen Fällen etwas mehr Lösungsmittel zufügen, werden wir, wie bereits gesagt, eine Lösung erhalten, deren Teilchen schon weniger assoziiert erscheinen, wobei die Kristallisation möglich wird.

Schließlich sind hydrosole Lösungen irreversibler Kolloide, z. B. $Al(OH)_3$, metastabil übersättigte Lösungen; was die Hydrogele (unter diesen wurden großzellige und gewöhnliche Gallerten verstanden) anlangt, so sind dieselben Lösungen, die sich in stabil-übersättigtem Zustande befinden, ebenso wie Gläser stabil-unterkühlte Flüssigkeiten sind. So haben wir also gar keine Gründe, Kolloide von dem allgemeinen Bereiche der Lösungen abzusondern . . .“ (l. c. 655).

Ich glaube, meine Herren, diese zwei Zitate genügen, um sich einen klaren Begriff zu machen, daß ich im Anfang 1906 den kolloiden Zustand für einen selbständigen „vierten“ Aggregatzustand der Materie, welcher auch das Gebiet wahrer Lösungen einschließt, und welcher ebenso allgemein ist wie die übrigen drei Aggregatzustände der Materie, gehalten habe, dabei kann man aus diesem kolloiden Zustande allmählich durch den amorphen zu dem deutlich kristallinischen übergehen.

Erst gegen Ende 1906 bin ich zu der Ableugnung der „Selbständigkeit“ sowohl des kolloiden wie auch des amorphen Zustands (feste Flüssigkeiten) auf induktivem und auch auf deduktivem Wege gekommen, und im Referate meiner Mitteilung vom 7. Sept. 1906 schrieb ich:

„Durch Zusammenstellung der erhaltenen Resultate muß man unbedingt zum Schlusse kommen, daß ein Hydrosol einerseits ein System ist, welches sich in bezug auf seine Eigenschaften von den Lösungen der Stoffe, welche in denselben (den Lösungen) stark assoziiert erscheinen (besonders für Grenzfälle) sehr wenig unterscheidet; andererseits steht ein Hydrosol von einer gewöhnlichen Emulsion nicht weit ab, und in dem Maße wie die Dimensionen der Kristallkeime größer werden, kommt es derselben immer näher.“ (S. 1091.)

Das Wort „assoziiert“ ist auf derselben Seite von der folgenden Fußnote begleitet: „Jedenfalls haben wir hier eine Ähnlichkeit der Eigenschaften, aber keine Identität vor Augen; denn die Hydrosole sind ebenso wie die Gallerten Systeme mit zwei Phasen, einer flüssigen (gesättigte Lösung) und einer festen (feinste suspendierte Kristallkeime).“

Diese Zitate bezogen sich auf temperatur-irreversible Kolloide; was die reversiblen Kolloide (z. B. Gelatine) anbelangt, so habe ich

sie auf dieselbe Weise wie früher aufgefaßt, mit dem einzigen Unterschiede, daß ich den Gelatinierungsprozeß mit der Kristallisation identifizierte.

Mein Vortrag vom 7. Dezember 1906 trug schon den Titel „Zur Frage nach der Selbständigkeit der kolloiden und amorphen Zustände" (Zitate s. oben), und diese Frage wurde von mir in dem Sinne beantwortet, daß diese Zustände keine selbständigen Zustände der Materie sind: der amorphe Zustand ist gar kein Zustand fester Flüssigkeiten, und der kolloide ist gar kein „vierter", selbständiger Zustand der Materie.

Irreversible Kolloide und Gallerten reversibler Kolloide stellen einfach eine feste, kristallinische Phase in ihrem ultramikroskopischen Stadium dar, welche sich in flüssigem Medium befindet; die Lösungen reversibler Kolloide sind nichtgesättigte oder übersättigte Lösungen hochmolekularer oder assoziierter Stoffe, wobei die Übersättigung in einzelnen Fällen gleichfalls durch die ultramikroskopischen Dimensionen der Teilchen der ausgeschiedenen Phase zu erklären ist.

So kam ich gegen Ende 1906 zum Schlusse, daß sämtliche Gebilde, welche Kolloide genannt wurden, entweder zu den wahren Lösungen gehören oder e i n u l t r a m i k r o s k o p i s c h e s E n t w i c k l u n g s s t a d i u m d e s f e s t e n Z u s t a n d e s d e r S t o f f e b e i d e r e n A b s c h e i d u n g a u s f l ü s s i g e n M e d i e n d a r s t e l l e n.

Nachdem ich zu diesem Schlusse gekommen bin, habe ich darauf hingewiesen, daß „neue Phasen überhaupt ursprünglich in ultramikroskopischem Zustande entstehen" (6. Dezember 1906), und daß der Entstehungsmechanismus der Emulsionen flüssiger Teilchen sowohl bei Kondensation aus Dämpfen wie auch bei Entmischung von Flüssigkeiten dem Entstehungsmechanismus einer festen Phase in einer Flüssigkeit analog ist; schließlich, daß meine Sätze, welche sich auf die letzteren Systeme bezogen, auch für die ersten gelten (7. Dezember **1906** und 5. April **1907**).

Hier muß ich ausdrücklich hervorheben, daß ich aus ultramikroskopischer flüssiger Phase (die sich in einer Flüssigkeit befindet) bestehende Systeme nach ihren Eigenschaften niemals mit Lösungen reversibler Kolloide z. B. einer Gelatinelösung identifizierte; über diese Lösungen schrieb ich in meinem Vortrage vom 1. Februar 1907 folgendes:

„Das Verhalten von Glutin und δ-Galaktan zu Wasser zeigt, daß bei (erhöhten) Temperaturen, bei denen sich diese Stoffe

lösen, wahre Lösungen erhalten wurden; bei Abkühlung starker Lösungen bildet sich eine Gallerte, welche gleich der $BaSO_4$-Gallerte ein zweiphasiges System ist."

In bezug auf wahre Lösungen habe ich mir gegen Ende 1906 und Anfang 1907 die Ansicht angeeignet (5. April 1907, S. 620), daß es Systeme wären, welche noch kleinere (aber immerhin vektoriale) Stoffteilchen als die kolloiden Lösungen enthalten.

Den Übergang von einer kolloiden Lösung eines gegebenen Stoffes zu wahrer, nichtgesättigter Lösung desselben Stoffes habe ich nur durch übersättigte Lösungen (l. c. 622) für möglich gehalten, wobei ich mit Bestimmtheit hinwies,

> „daß die Größen der kristallinischen Massen (in kolloiden Lösungen) außerhalb der Grenzen des ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegen können, wobei die Eigenschaften solcher kristallinischer Massen den Eigenschaften der Teilchen wahrer Lösungen nahe kommen können." (l. c. 622.)

Also bis Dezember 1906 (in bezug auf einzelne Fragen bis Anfang April 1905) bin ich zu dem Schluß gekommen, daß der kolloide Zustand ein ultramikroskopischer und überultramikroskopischer (wahre Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten) Zustand eines festen Stoffes ist, und daß nichtgesättigte wahre Lösungen eines gegebenen Stoffes (Gleichgewichtssysteme, welche im Laufe der Zeit keine feste Phase in Form von groben Kristallen ausscheiden) mit kolloiden Lösungen desselben Stoffes nur durch übersättigte Lösungen (welche ebenso wie die kolloiden im Laufe der Zeit eine feste Phase in gröberen Körnern ausscheiden) verbunden werden können.

Ferner habe ich angedeutet, daß eine flüssige Phase in einer Flüssigkeit, ganz wie jene andere Phase, in ultramikroskopischem Zustande erhalten und fixiert werden kann, ebenso wie es bei kolloiden Lösungen mit fester ultramikroskopischer Phase der Fall ist.

Hierdurch wurde das Gebiet des kolloiden Zustands bedeutend erweitert, zwar nicht in der Auffassung einer selbständigen „vierten" Zustandsform der Materie, sondern als ultra- und überultramikroskopischer Zustand der drei gewöhnlichen Aggregatzustände der Materie.

Von meinen Zeitgenossen ist nur ein einziger Forscher, von meinen Arbeiten in den Jahren 1906—1907 vollständig

unabhängig[1]), im Jahre 1907 zu einer ebenso allgemeinen Auffassung des kolloiden Zustands gekommen und hat eine volle Systematik der dispersen Systeme und der Kolloide, welche man tatsächlich als „natürliche" Systematik bezeichnen kann, aufgestellt.

Dieser Forscher war Wolfgang Ostwald. Seine Systematik der Kolloide erschien im Druck in der „Kolloid-Zeitschrift" in den April- und Mai-Heften dieser Zeitschrift für 1907.

„Wir gehen," schreibt Wo. Ostwald in seiner Abhandlung (l. c. 295), „Zur Systematik der Kolloide" — „aus ganz allgemein von der Definition heterogener Systeme: Unter heterogenen Systemen verstehen wir räumliche Kombinationen koexistierender Phasen, d. h. fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe" . . . .

. . . . . „Heterogene Systeme können klassifiziert werden nach der Zahl der sie zusammensetzenden Phasen sowie nach der Formart (dem Aggregatzustand) dieser Phasen. In bezug auf die Zahl der Phasen sind für den vorliegenden Zweck zweiphasige Systeme von besonderer Wichtigkeit; einige mehr als zweiphasige Systeme von speziellem Interesse werden im folgenden jedoch gleichfalls berücksichtigt werden.

Beschäftigen wir uns zunächst mit zweiphasigen dispersen heterogenen Systemen, so haben wir entsprechend der Formart der zusammensetzenden Phasen folgende 8—9 Möglichkeiten (F = feste Phase, Fl = flüssige Phase, G = Gas- oder Dampfphase).

1. F + F	4. Fl + F	7. G + F
2. F + Fl	5. Fl + Fl	8. G + Fl
3. F + G	6. Fl + G	9. (G + G)

Zu dieser Aufzählung ist folgendes zu bemerken. Zunächst existiert für die letzte theoretische Möglichkeit, für ein disperses System zweier Gasphasen kein reelles Beispiel, obschon es wenigstens zeitweilig heterogene Systeme im allgemeineren Sinne gibt, deren Komponenten Gase sind und sich ihrer Dichte entsprechend in Schichten ordnen z. B. Kohlensäure und Luft. Die freiwillige und vollständige Mischbarkeit

---

[1]) Möglicherweise hat noch jemand ähnliche Gedanken gehabt, doch hat er sie jedenfalls nicht veröffentlicht; wir haben es noch nicht so weit gebracht, fremde Gedanken zu lesen.

der Gase verhindert indessen das Auftreten disperser heterogener Gassysteme.

Ferner unterscheiden sich von den übrigen acht Möglichkeiten sechs dadurch, daß je zwei von ihnen aus Phasen derselben Formart bestehen, die in obiger Tabelle nur in zweierlei Reihenfolge aufgeführt wurden. Es würden sich also, wenn von diesem Umstand abgesehen würde, nur fünf Kombinationsmöglichkeiten disperser zweiphasiger Systeme ergeben. Die Berechtigung der obigen Unterscheidung liegt darin, daß die Systeme bei gleicher allgemeiner oder analytischer Zusammensetzung einen sehr verschiedenen Charakter haben, je nachdem die Phasen als Dispersionsmittel oder als disperse Phasen selbst auftreten. Daraus, daß jede Phase sowohl Dispersionsmittel als auch disperse Phase sein kann, ergibt sich die Anzahl acht (resp. neun) für die in bezug auf ihre Formart verschiedenen zusammengesetzten zweiphasigen dispersen Systeme.“ (l. c. 331.)

Die Systeme, welche Wo. Ostwald disperse genannt hat, unterscheiden sich voneinander, abgesehen von den Aggregatzuständen der koexistierenden Phasen, noch nach der Größe der suspendierten Teilchen oder nach ihrem Dispersitätsgrade (Verhältnis der Oberfläche eines Teilchens zu seinem Volumen), wobei bei einem gewissen Dispersitätsgrade (ultramikroskopische Teilchendimensionen), in den Fällen der Fl + F und Fl + Fl-Kombinationen, nach Wo. Ostwald diejenigen Systeme erhalten werden, welche man früher kolloide nannte; bei noch höheren Dispersitätsgraden werden schon Systeme, welche wir wahre Lösungen nennen, erhalten.

Auf Seite 298—299 seiner Abhandlung „Zur Systematik der Kolloide“ äußert sich Wo. Ostwald ganz positiv gegen das Aufstellen scharfer Grenzen zwischen kolloiden und kristalloiden Lösungen, indem er auf die existierenden Zwischensysteme und auf die außerordentliche Wichtigkeit deren Untersuchung hinweist.

So dürfte Ihnen, meine Herren, auf den angeführten Zitaten klar sein, daß Wo. Ostwald im April-Mai 1907 einen Artikel „Zur Systematik der Kolloide“ publiziert hat, in dem er mit vollkommener Deutlichkeit vermittelst einer höchst allgemeinen Deduktionsmethode zu der Ansicht gelangte, daß der Zustand, welchen man kolloid nannte, kein selbständiger „vierter“ Aggregatzustand der Materie, sondern ein ultra-

mikro- und überultramikroskopischer Zustand der festen und flüssigen Aggregatzustände in flüssigem Medium ist; ferner hat Wo. Ostwald darauf hingewiesen, daß sich auch gasförmige, flüssige und feste Stoffe in festen, flüssigen und gasförmigen Medien theoretisch in einem gleichen „dispersen" Zustande befinden können.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Ansichten Wo. Ostwalds[1]) und den meinigen besteht darin, daß Wo. Ostwald die kolloiden Lösungen und Gallerten reversibler Kolloide für Systeme Fl + Fl hielt, wogegen ich der Meinung gewesen bin und jetzt diese noch aufrecht erhalte, daß auch diese Systeme eine feste Phase (Fl + F) enthalten, welche ein stark solvatisierter, fester Stoff ist.

Den folgenden Satz Wo. Ostwalds habe ich immer bestritten, will ihn auch jetzt nicht für richtig anerkennen:

> „Wir folgern hieraus die Berechtigung des Schlusses, daß nur disperse Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel und flüssiger disperser Phase diese zweite (Gelatinierung) die beiden Kolloidklassen unterscheidende Eigenschaft haben, nicht aber solche mit flüssigem Dispersionsmittel und fester disperser Phase." (l. c. 336.)

Auf Grund eigener Erfahrung und auch auf Grund theoretischer Erwägungen behaupte ich ganz kategorisch, daß der Gelatinierungsprozeß ausschließlich durch die erhebliche Intensität der Atom- (resp. Molekular-) Kohäsion, welche den festen Stoffen eigentümlich ist, hervorgerufen wird.

Ferner bin ich auf Grund meiner eigenen und auch der zusammen mit meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen von Systemen (diese Systeme sind früher entweder gar nicht untersucht worden, oder es gab nur ganz zufällige Bemerkungen darüber), welche unstreitbar die Zusammensetzung Fl + Fl und einen kolloiden Dispersitätsgrad hatten (z. B. Metallchloride in feuchtem Benzol, Metallsulfate in wässerigem Alkohol wie $MnSO_4$ u. dgl.), zu folgender Charakteristik der Emulsoide gekommen (ich habe

---

[1]) Mit voller Klarheit hat Wo. Ostwald seine Ansichten über „Emulsoide" in seinem „Grundriß der Kolloidchemie", 2. Aufl., S. 61 (1911) dargelegt, und besonders ausführlich in „Koll.-Zeitschr." **11**, 230 (1912). Vgl. auch P. P. von Weimarn, Kolloidchem. Beih. **17**, 110—114 (1923).

diese Bezeichnung statt des langen Ausdrucks „Emulsionskolloide“ für Systeme Fl + Fl von kolloidem Dispersitätsgrade vorgeschlagen).

In meinem Vortrage vom 13. September 1907 habe ich darauf hingewiesen, daß das von mir (Dezember 1906) über die Entstehung neuer Phasen als zuerst immer in ultramikroskopischem Zustande auftretend Mitgeteilte, ebenso wie meine Behauptung, daß meine Sätze in bezug auf die Systeme Fl + F auch für die Systeme Fl + Fl (7. Dezember **1906** und April **1907**) von Geltung sind, durch neue Versuche bestätigt worden sind; diesbezüglich schrieb ich in dem vorerwähnten Vortrage:

> „Der wesentliche, wenn auch nur quantitative Unterschied zwischen Gesamtheiten flüssiger Tropfen und feiner Kristalle besteht darin, daß die ersten sich bei unmittelbarer Berührung leicht zu einem kompakten Ganzen vereinigen“ (**39**, 1156, 1907).

Eben durch diese Eigenschaft werden die folgenden Erscheinungen bei emulsoiden Lösungen bedingt: 1. sie werden bei sonst gleichen Bedingungen schneller gröberdisperse und koagulieren schneller als die suspensoiden, d. h. sie sind weniger stabil, 2. sie gelatinieren überhaupt nicht, sondern bilden beim Koagulieren und bei ihrer Kataphorese flüssige Tropfen oder Flüssigkeitsschichten, 3. sie gehen schneller als suspensoide Lösungen in Systeme mit Teilchen von verschiedenen Dispersitätsgraden über, weswegen der Koagulationsprozeß größere Zeitperioden in Anspruch nimmt (größere Tropfen setzen sich ab, wogegen die kleineren noch hängen bleiben), 4. bei sehr kleinen Konzentrationen sind sie klarer (weniger opaleszierend) als die suspensoiden Lösungen, und ihre Opaleszenz hat eine andere Nuance.

Es sei nun die obengenannte Arbeit Wo. Ostwalds von anderen Seiten aus betrachtet.

Stellen wir uns, meine Herren, die Frage, ob Wo. Ostwald den kolloiden Zustand für einen allgemeinen Zustand der Materie gehalten hat oder nicht. In seiner Abhandlung gibt Wo. Ostwald keine direkte Antwort. Sie fragen mich, warum er das nicht getan hat?

Das ist ganz einfach! Ebenso wie ich mich in den Jahren 1906 bis 1907 mit den Fragen der Systematik nicht befaßt habe, sondern meine volle Aufmerksamkeit der Begründung des Satzes von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands und der Erweiterung des

Umfangs und des Inhalts des Begriffs dieses Zustands zugewandt habe, so hat sich auch Wo. Ostwald in seiner Abhandlung mit der Frage von der Allgemeinheit der kolloiden Synthese nicht befaßt, sondern mit der Systematik der Kolloide und der Erweiterung des Begriffs des kolloiden Zustands.

Daß dies auch wirklich so ist, wird Ihnen ein kurzes Zitat aus der obenerwähnten Arbeit Wo. Ostwalds beweisen; Wo. Ostwald schreibt:

> „Denn obschon durchaus nicht die Wichtigkeit der Frage in Abrede gestellt werden soll, aus welchen nicht kolloiden Stoffen oder unter welchen Bedingungen kolloide Stoffe entstehen, oder was die nicht kolloiden Endprodukte der Reaktionen kolloider Stoffe sind, so muß doch betont werden, daß sowohl der Begriff „Kolloid“ an der Hand der kolloiden Lösungen, also an (in bezug auf die räumliche Verteilung der Phasen) relativ homogenen Systemen gebildet worden ist, als auch eine Systematik diese für das Erscheinungsgebiet charakteristischsten Systeme in erster Linie zu berücksichtigen hat.“ (l. c. 296.)

Es ist einleuchtend, daß, obgleich Wo. Ostwald die Frage der kolloiden Synthese auch für sehr wichtig hielt, es doch einfach nicht für nötig gehalten hat, in einem Artikel über Systematik davon zu sprechen.

Wenn wir auch wie in der Abhandlung Wo. Ostwalds keine direkte Antwort auf die Frage nach der Allgemeinheit des kolloiden Zustands finden, so sind wir nicht berechtigt zu behaupten, daß Wo. Ostwald der Idee der Allgemeinheit des kolloiden Zustands fern stand.

Ich bin der Ansicht, daß Wo. Ostwald vielleicht mehr als jemand von meinen Zeitgenossen den kolloiden Zustand für einen allgemeinen Zustand der Materie hielt, und ich erlaube mir hier dasselbe zu sagen, was ich einst 1910 über diese Angelegenheit geschrieben habe:

> „Die von Wolfgang Ostwald vorgeschlagene Systematik der dispersen Systeme ist die beste und natürlichste von allen bis jetzt vorgeschlagenen. Diese Systematik ist eine natürliche auch deshalb, weil aus der Auffassung der kolloiden Lösungen als zweiphasige Systeme ohne weiteres hervorgeht, daß zur Herstellung kolloider Lösungen die Bildung der Phasen

so geführt werden muß, daß sehr kleine Kriställchen oder Tropfen entstehen. Anders gesagt, die Systematik von Wo. Ostwald weist mit voller Klarheit auf die Allgemeinheit der Kondensationsmethode zur Herstellung kolloider Lösungen oder, was dasselbe ist, auf die Nichtspezifität des kolloiden Zustandes hin[1])."

Doch ist damit natürlich nicht gesagt[2]), daß die Systematik Wo. Ostwalds einen Beweis der Allgemeinheit des kolloiden Zustands oder die allgemeinen Regeln kolloider Synthese für einen beliebigen Stoff enthält. Es ist ohne weiteres klar, daß eine Systematik so etwas zu bieten nicht imstande ist und darum auch nicht geboten hat.

Wo. Ostwalds Systematik kann als Endakt des Streites zwischen den Anhängern der Suspensions- und Lösungshypothesen angesehen werden; denn, wie bereits gesagt, war bei diesem Streit die Streitfrage selbst falsch aufgestellt: die kolloiden Lösungen sind nämlich Zwischensysteme zwischen groben Dispersionen und wahren Lösungen.

Wäre es möglich, ein neues Klassifikationsprinzip zur Vertiefung der Systematik disperser Systeme aufzufinden?

Ich behaupte, daß es möglich ist, und dieses Systematisationsprinzip, welches einen dynamischen Charakter haben wird, wird in künftiger Zeit in die Systematik eingeführt werden.

Bereits Graham hat von der „Schwäche" der Kraft, welche die Kolloide in Lösung behält, gesprochen, wobei er bemerkte (1851), daß die Spannung dieser Kraft auch bei kristalloiden Lösungen nicht immer gleich ist. Wenn wir einmal so weit kommen, die Werte der Energiegrößen, welche die dispersen Teilchen in Lösungen aller Kategorien festhalten, unmittelbar zu messen, so werden wir imstande sein, alle mögliche Lösungen nach den Veränderungen der Werte dieser Größen zu klassifizieren[3]). Doch solange dies praktisch noch nicht erreicht ist und lediglich als Thema für den Aufbau theoretischer Voraussetzungen dienen

---

[1]) Koll.-Zeitschr. **7**, 155 (1910).

[2]) P. P. von Weimarn, Grundzüge. 7 (1911). Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig.

[3]) Über „dynamische" (resp. kinetische) Systematik disperser Systeme siehe: P. P. von Weimarn, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 212—230 (1911); Kolloidchem. Beih. **17**, 72 (1923) und Koll.-Zeitschr. **33**, 74, 228 (1923), Über dispersoide Synthese des Goldes.

kann, müssen wir Wo. Ostwalds Systematik als die zweckmäßigste und sozusagen die „natürliche“ gegenwärtige Systematik disperser Systeme ansehen.

Die Tätigkeit Wo. Ostwalds als Systematisator und Organisator ist bei der Entwicklung der Lehre von den Kolloiden bis zu ihrem gegenwärtigen Zustande von sehr großer Bedeutung gewesen. Diese Tätigkeit hat eine ebenso große Bedeutung wie die Tätigkeit Wilhelm Ostwalds auf dem Gebiete der physikalischen Chemie seit der Gründung dieser Wissenschaft und im Laufe ihrer weiteren Entwicklung.

Sie werden mir wohl erlauben, Ihnen den ersten Teil meiner Besprechung des Buches Wo. Ostwalds „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ [1]), in der ich gerade diese Seite der Tätigkeit von Ostwald jun. beleuchtete, anzuführen:

„Die Vererbung des Talents wissenschaftlichen Schaffens ist eine sehr seltene Erscheinung. Doch haben wir unstreitbar in Wolfgang Ostwald, dem ältesten Sohne des berühmten Naturforschers Wilhelm Ostwald ein glänzendes Beispiel einer derartigen Vererbung, wobei dieses Beispiel um so interessanter ist, als das vererbte Talent des wissenschaftlichen Schaffens alle charakteristischen Grundzüge des Talents des Erbgebers beibehalten hat.

Darum hat Wolfgang Ostwald in der Entwicklungsgeschichte der Kolloidchemie (Dispersoidologie) die gleiche Rolle gespielt, welche von Wilhelm Ostwald in der Entwicklungsgeschichte der physikalischen Chemie erfüllt wurde.

Wie seinerzeit Wilhelm Ostwald die auf dem Gebiete der damals noch jungen Wissenschaft, der physikalischen Chemie, in der ganzen Welt tätigen Kräfte um die von ihm (zusammen mit van't Hoff) herausgegebene „Zeitschrift für physikalische Chemie“ zu sammeln wußte, so hat auch Wo. Ostwald dasselbe getan, indem er sich an die Spitze der „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“ stellte.

Ebenso wie das erste volle Lehrbuch der physikalischen Chemie von Wi. Ostwald verfaßt wurde, so ist Wo. Ostwalds „Grundriß der Kolloidchemie“ das erste volle Lehrbuch der Kolloidchemie.

Wenn das Talent Wi. Ostwalds nicht nur bei der Bear-

---

[1]) Nachricht. d. Ural-Berginstit. Bd. 1, 1918/19.

beitung einzelner Probleme der physikalischen Chemie zum Vorschein gekommen ist, sondern mit besonderer Kraft in seiner organisierenden und systematisierenden Tätigkeit und auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Propaganda dieser neuen Abzweigung der Naturwissenschaft offenbarte, so hat sich auch das Talent Wo. Ostwalds auf dem Gebiete der Dispersoidologie auf dieselbe Weise offenbart.

Das Beispiel Wo. Ostwalds zeigt deutlich, daß die Kinder hervorragender Naturforscher das Talent ihres Vaters erben können, wenn sie während einer Zeitperiode geboren sind, in der der Organismus des Vaters durch wissenschaftliches Schaffen noch nicht erschöpft war, und wenn das geerbte Talent durch nachfolgende Erziehung und Bildung sich stärkte und entwickelte[1])."

Meine Herren, aus dem mitgeteilten historischen Material über die Entwicklung des Verständnisses für das Wesen des kolloiden Zustands dürfte Ihnen klar sein, daß nach der Feststellung des Satzes von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands auf induktivem und auf deduktivem Wege, nach der Erweiterung der Auffassung dieses Zustands als eines ultramikroskopischen und überultramikroskopischen Zustands der drei Aggregatzustände, welche in festen, flüssigen und gasförmigen Medien entstehen, nach der Aufstellung der Klassifikation dieser dispersen Systeme, die Lehre von den Kolloiden aus ihrer engen Auffassung im Sinne der Antithesen Grahams sich zu einer neuen, umfangreichen Wissenschaft der Dispersoidologie oder Dispersologie entwickelt hat.

Das Datum der Gründung dieser Wissenschaft ist auf die Jahre 1906—1907 zurückzuführen[2]).

Wollen wir uns jetzt, meine Herren, bei den Fortschritten der kolloiden Synthese von Anfang 1906 bis Ende 1907 etwas aufhalten.

The Svedberg hat glänzende Resultate auf dem Gebiete der elektrischen Synthese kolloider Lösungen erhalten, indem

---

[1]) Nachricht. d. Ural-Berginstit., Bd. 1, Absch. 3. 137—138 (1918/19).

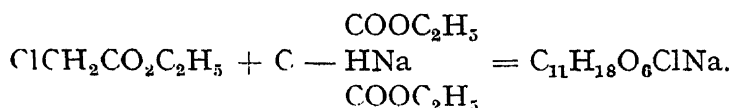
[2]) Vgl. auch meine Abhandlung „Über die geschichtliche Entwicklung der Idee von der Allgemeinheit des Kolloidzustandes nebst einigen Daten aus der Geschichte der Erweiterung des Begriffes „Kolloidzustand" in bezug auf Umfang und Inhalt". Kolloidchem. Beih. 18, 165—196 (1923).

er alkalische und erdalkalische Metalle in organischen Dispersionsmedien herstellte.

Die dispersoide Synthese nach den übrigen Methoden ist nach wie vor auf den Wegen des Zufalls fortgeschritten.

Auf dieselbe zufällige Weise wurde auch das NaCl von C. Paal[1]) im Jahre 1906 erhalten.

A. Michael[2]) hat im Jahre 1905 die Reaktion zwischen Chloressigester und Natriummalonester in Benzol untersucht und erhielt dabei eine durchsichtige, schwach opaleszierende Flüssigkeit; A. Michael hat sich den Verlauf dieser Reaktion wie folgt gedacht:

$$ClCH_2CO_2C_2H_5 + C \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ — HNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = C_{11}H_{18}O_6ClNa.$$

Doch hat Paal nachgewiesen, daß die Reaktion unter Bildung von NaCl und Äthenyltricarbonsäureester verläuft, welcher letztere die Rolle eines „Schutzkolloids" spielt und die Haltbarkeit des NaCl-Organosols bedingt.

Diese Arbeit Paals erregte Aufsehen und wurde vielfach als Beweis der Unhaltbarkeit der Ansichten Th. Grahams zitiert, hauptsächlich deswegen, weil eben das NaCl von jeher als „Prototyp eines Kristalloids" angesehen wurde.

Vom historischen Standpunkte aus wäre, wie ich glaube, der Hinweis von Interesse, daß ich bereits im Jahre 1905, und dabei vollkommen zielbewußt, einen ebenso guten „Vertreter" der Welt der Kristalloide wie das NaCl, nämlich das Kupferchlorid, in kolloidem Zustande erhielt, wobei diese Tatsache von mir einige Monate früher (2. Februar 1906) veröffentlicht wurde, als die Arbeit C. Paals erschien.

Ich werde wahrscheinlich viele Fachgenossen auf dem Gebiete der Dispersoidologie in Erstaunen setzen, wenn ich sage, daß das NaCl in Form eines kolloiden, gallertartigen Niederschlags bereits Ende 1901 erhalten wurde, und daß die Daten darüber in englischer Sprache im Januar 1902 veröffentlicht wurden.

Der Artikel, in welchem ich diese Daten gefunden habe (leider geschah dies erst im Jahre 1916; ich las diesen Artikel zusammen mit meinem Mitarbeiter N. I. Morosow, welcher englisch kennt

---

[1]) Berl. Ber. **38**, 3217 (1905).

[2]) Berl. Ber. **39**, 1436 (1906).

und mir diesen Artikel übersetzte), ist von dem bekannten amerikanischen Physiko-Chemiker Louis Kahlenberg verfaßt und erschien in „The Journal of Physical Chemistry", Volume VI; auf S. 6 dieses Artikels lesen wir:

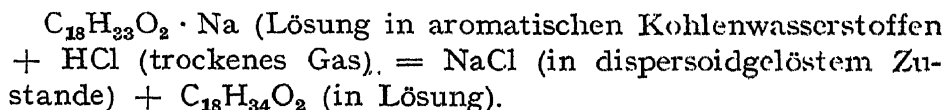
„Metallic sodium is fairly rapidly acted upon by the benzene solution of hydrochloric acid. The chlorids of the metals acted upon are practically insoluble in benzene; they appear on the metals as a white coating after the action has gone on for a sufficient length of time. The coating around the sodium had a milky gelatinous appearance after the action had gone on for twelve hours. A perfectly bright globule of the metal remained unchanged after being thus coated over."

(Metallisches Natrium wird ziemlich rasch von einer Chlorwasserstofflösung in Benzol angegriffen. Die Chloride der behandelten Metalle sind in Benzol praktisch unlöslich; sie erscheinen an der Oberfläche der Metalle in Form von weißen Hüllen, nachdem die Einwirkung genügend lange Zeit gedauert hat. Die Hülle um das Natrium hatte nach 12stündiger Behandlung ein milchig-gallertartiges Aussehen. Nach einer derartigen Umhüllung blieb der glänzende Metallkern vollkommen unverändert.)

Allerdings hat L. Kahlenderg diesen gelatinösen Niederschlag nicht kolloid genannt, hat auch keine kolloide Lösung von NaCl in Benzol erhalten.

Letzteres wurde jedoch von mir und N. I. Morosow unmittelbar, nachdem wir die oben angeführte Stelle dieses Artikels gelesen hatten, ausgeführt[1]). Da oleinsaures Natrium in aromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich ist, so fügten wir z. B. dem Benzol etwas Oleinsäure zu.

Das Reaktionsschema ist ganz einfach:

$C_{18}H_{33}O_2 \cdot Na$ (Lösung in aromatischen Kohlenwasserstoffen $+$ HCl (trockenes Gas) $=$ NaCl (in dispersoidgelöstem Zustande) $+$ $C_{18}H_{34}O_2$ (in Lösung).

In vom Wasser befreitem Benzol ist bei Zimmertemperatur eine dispersoide NaCl-Lösung, wie dies auch laut den allgemeinen Ge-

---

[1]) P. P. von Weimarn und N. I. Morosow, „Dispersoide Chloride von Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag und Au in aromatischen Kohlenwasserstoffen als Dispersionsmedien." Journ. Russ. Chem. Ges. **48**, 1046 (1916).

setzen kolloider Synthese sein soll, nur bei extremen Verdünnungen stabil. Im übrigen sind disperse NaCl-Systeme in aromatischen Kohlenwasserstoffen denen des $CuCl_2$ (s. oben Tabellen: Einfluß des Wassers usw.) ähnlich. Eine durch Kautschuk stabilisierte dispersoide NaCl-Lösung in aromatischen Kohlenwasserstoffen hält sich längere Zeit.

Ich zweifle gar nicht, meine Herren, daß, wenn man sich die Mühe geben wollte, die Literatur aufmerksam zu durchblättern, es sich erweisen würde, daß kolloides NaCl noch viel früher als 1901 zufällig erhalten worden ist; ich habe allerdings solche Tatsachen nicht gefunden und interessiere mich überhaupt nicht für solche Nachforschungen.

Nach den Angaben des Buches von The Svedbergs „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" kommt die Zahl der im Zustande kolloider Lösungen bis Mitte 1908 (meine Arbeiten ausgeschlossen) erhaltenen anorganischen Stoffen auf etwa 140. Das ist die Zahl der Stoffe, welche von sämtlichen Forschern ungefähr seit den Zeiten Grahams bis Juli 1908 in den Zustand kolloider Lösungen übergeführt wurden. Bis Juli 1908 habe ich allein jedenfalls ebenso viele Stoffe in den kolloiden Zustand übergeführt. Allerdings habe ich mich in einzelnen Fällen bloß qualitativ davon überzeugt, daß ein gegebener Stoff eine kolloide Lösung geben kann und habe die Eigenschaften und die Beständigkeit dieser Lösung nicht eingehend untersucht; doch habe ich immer für notwendig gehalten, eine gewisse Anzahl Repräsentanten einer jeden einzelnen, den gleichen Bildungsmechanismus besitzenden Serie von Versuchen einem sehr ausführlichen Studium zu unterwerfen.

Die Tatsache der Herstellung derselben Anzahl von Stoffen von einem einzigen Forscher im Laufe von ungefähr 3 Jahren, welche alle übrigen Erforscher im Laufe von ungefähr 50 Jahren in kolloidem Zustande erhalten haben, ist der beste und anschaulichste Beweis, daß dieser Forscher von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands der Materie wirklich tief überzeugt war und die nötigen Kenntnisse wirklich besaß, in welcher Weise die Stoffe in diesen Zustand überzuführen sind. Die Überzeugung von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands und der von mir gegebenen Regeln der dispersoiden Synthese eines beliebigen Stoffes habe ich, meine Herren, früher immer gehabt, und sie ist unerschütterlich geblieben.

§ 69. Kurze Betrachtungen aus der Geschichte der experimentellen Entwicklung der Erkenntnis der Struktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten.

Zur allgemeinen Geschichte der Entwicklung einzelner allgemeiner Ideen der Kolloidlehre erlaube ich mir eine ganz kurze Betrachtung aus der Geschichte der experimentellen Untersuchungen über die Struktur der gallertartigen Niederschläge und der Gallerten hinzuzufügen.

Es ist Ihnen bereits bekannt, meine Herren, daß M. L. Frankenheim die gallertartigen Niederschläge als aus äußerst feinen Kriställchen bestehende und mit Flüssigkeit (Lösung) durchtränkte Systeme angesehen hat. Doch haben sehr bald die Ansichten Fuchs', des Vaters der Amorphielehre, die Ansichten Frankenheims verdrängt.

Quincke, Hardy und besonders Otto Bütschli[1]) betrachteten den Gelatinierungsprozeß als Entmischungsprozeß von Flüssigkeiten, d. h. ebenso wie noch Link jede Entstehung eines Niederschlags und van Bemmelen jede „amorphe" Abscheidung betrachtet haben. Das war der Boden, an dem die sog. „Wabentheorie" der Gallertstruktur Wurzel faßte.

Hardy behauptete, er hätte die Tatsache der Flüssigkeitsentmischung bei der Gelatinierung dadurch bewiesen, daß es ihm gelungen ist, bei dem Zusammenmischen von Gelatinelösungen mit Alkohol eine Tropfenbildung[2]) zu beobachten. Diese Beobachtung Hardys entspricht den Tatsachen, nur werden Gallerten bei dem Zugießen von Alkohol zu Gelatinelösungen erst dann gebildet (diese Gallerten unterscheiden sich von den durch Abkühlung erhitzter wässeriger Gelatinelösungen erhaltenen durch ihre Struktur), wenn sehr viele flüssige Mikrotropfen, welche aus relativ konzentrierten wässerigen Gelatinelösungen bestehen, bei Abkühlung gelatiniert haben. So ergibt sich klar, daß durch Hardys Versuch so gut wie gar nichts bewiesen wird; der Gelatinierungsprozeß wird lediglich statt eines bestimmten größeren Volumens wässeriger Gelatinelösung auf das gleiche, aber nur in Mikrotropfen zerteilte Volumen bezogen.

Ich habe diesen Versuch (s. oben) mehrere Mal wiederholt, habe diese Tröpfchen bis auf mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbare

---

[1]) S. z. B. O. Bütschli, Untersuchungen über Mikrostruktur usw. Heidelberg 1900.
[2]) W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 326 (1900).

Dimensionen gebracht, und erlaube mir zu behaupten, daß, so lange dieselben flüssig bleiben, von irgendwelchem Gelatinieren nicht einmal die Rede sein kann. Natürlich kann man bei der Ausscheidung solcher Tröpfchen einer zähen Flüssigkeit diese, solange sie noch flüssig sind, zum Zusammenfließen in „Waben" beliebiger Form und allermöglicher „Strukturen" zwingen, doch wird das Gelatinieren erst dann und nicht früher stattfinden, bis diese zu Kapillarstrukturen zusammengeflossenen Tropfen starr geworden sind.

Um „Waben" u. dgl. Strukturen in Gelatinegallerten zu entdecken, hat O. Bütschli dieselben mit Alkohol oder mit Chromsäure behandelt. Soviel ich weiß, war Wolfgang Pauli (1902) der erste, der ernste Zweifel äußerte, daß Bütschlis Strukturen wahre Gallertstrukturen sind.

Ich habe mich mit der Untersuchung der Gallertstrukturen anorganischer Stoffe seit Anfang 1906 und organischer (Gelatine und Agar) seit Ende 1906 oder Anfang 1907 befaßt.

Noch am 20. März 1906 (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Chem. Ges. S. 467) habe ich Serien von Mikrophotographien von $Al(OH)_3$ und $BaSO_4$-Gallerten demonstriert und habe zugleich hingewiesen,

> daß man „die beobachtete Faltigkeit eigentlich nicht als Struktur im üblichen Sinne des Worts bezeichnen kann; man könnte bloß behaupten, daß man die Struktur der Häutchen der Gallerten auch bei 2340facher Vergrößerung nicht feststellen kann".

Diese Vergrößerung (immers. Objekt. $^1/_{12}$", Okul. 18) gab wirklich keine Andeutungen irgendwelcher Struktur; man konnte aber mit der Zeit einen Zerfall der Gallerten in Niederschläge anderer Arten, welche schon eine körnige Struktur hatten, beobachten. Über diese Körnerteilchen amorpher Niederschläge schrieb ich im Referate meines Vortrags vom 6. April 1906 folgendes:

> „Die Teilchen amorpher Niederschläge sind entweder kristallinische Individuen von unregelmäßiger Begrenzung oder Zusammenhäufungen derselben, jedoch von ultramikroskopischen Dimensionen" (S. 644).

In meiner Mitteilung vom 1. Februar 1907 habe ich die Meinung geäußert, daß die Gelatine- und Agar-Gallerten,

> „ebenso wie die $BaSO_4$-Gallerten zweiphasige Systeme sind" (d. h. Fl + F).

Nachdem ich die Möglichkeit erhielt mit dem Ultramikroskop zu arbeiten, fing ich an, die Ultramikrostruktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten anorganischer und organischer Stoffe sowohl wie den Mechanismus der Prozesse des Lösens und des Gelatinierens organischer Kolloide (z. B. Gelatine und Agar) zu untersuchen. Schon aus dem Sitzungsprotokoll vom 5. April 1907 (S. 619) sieht man, daß ich meine Mitteilung durch Versuche und Demonstrationen von Mikro- und Ultramikrophotographien, welche die kristallinische Struktur sog. „amorpher und gallertartiger Stoffe" aufklärten, illustrierte. In derselben Sitzung machte ich auch eine Separatmitteilung: „Ultramikroskopische Struktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten" [1]).

Folgendes ist eine wörtliche Übersetzung des kurzen Referats meines erwähnten Vortrags:

> „Die Untersuchung wurde mit den Apparaten Zsigmondy-Siedentopf (Spalt-Ultramikroskop) und C. Reichert (Spiegelkondensor) ausgeführt; der letzte Apparat ist in vielen Beziehungen bequemer als der erste, doch kann er ihn nicht vollständig ersetzen.
>
> Für die Objektivität der Untersuchungen über die Struktur amorpher und gallertartiger Körper wurde dem Ultramikroskop eine photographische Kamera angefügt; dieselbe lieferte sehr gute Resultate.
>
> Das ultramikroskopische Bild der Struktur der Gallerten ist, wie zu erwarten war, eine unmittelbare Fortsetzung des mikroskopischen: die gallertartigen, mikroskopisch undifferenzierbaren Häutchen (Schichten) bestehen aus Milliarden winziger Kriställchen; die Gallerten jedoch, die bei maximalen Konzentrationen der reagierenden Lösungen erhalten wurden, sind selbst nach Verlauf einiger Stunden noch ultramikroskopisch undifferenziert, was sich nicht nur durch die noch geringe Größe der Kriställchen, sondern auch aus ihrer dichten Aneinanderlagerung erklärt.
>
> Im Ultramikroskop läßt sich der Umkristallisationsprozeß plastisch verfolgen, der im Zerfall des Häutchens in kleinste, teilweise sich bewegende Teilchen vor sich geht." (S. 621, **1907**.)

Von 1907 an habe ich wiederholt mikro- und ultramikroskopisch sowohl den Lösungs- wie auch den Gelatinierungsprozeß organischer

---

[1]) P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **39**, 621 (1907).

Kolloide untersucht. Über diese Untersuchungen (speziell über Ultramikroskopie des Lösens von Gelatinegallerte) hat auch Wo. Ostwald sowohl in seiner Abhandlung vom Juli 1908 (Koll.-Zeitschr. Bd. 3, 28), wie auch in seinem „Grundriß der Kolloidchemie" (1. Aufl., S. 377 [1909]) berichtet.

Außerdem sind die wesentlichsten Resultate aller meiner Arbeiten über Gallertstrukturen in der Koll.-Zeitschrift erschienen, oder man findet sie in meinem Buch: „Grundzüge der Dispersoidchemie"[1]).

Der Grundschluß aus meinen ultramikroskopischen Untersuchungen lautet: Die primäre Ultramikrostruktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten ist eine feinkörnige (diese Körner können natürlich auch Aggregate noch feinerer Körner sein); die übrigen Strukturen der Gallerten sind sekundäre Strukturen.

Zu demselben Schluß, jedoch erst im Jahre 1911—1912, sind auch R. Zsigmondy[2]) und W. Bachmann auf Grund ihrer ultramikroskopischen Untersuchungen gekommen d. h. um einige Jahre später als ich. Trotzdem wird die Feststellung der Ultramikrostruktur der Gallerten gewöhnlich ausschließlich R. Zsigmondy und W. Bachmann zugeschrieben.

Ich erlaube mir hier ganz bestimmt zu behaupten, daß die ersten Untersuchungen über die Ultramikrostruktur der Gallerten und die ersten Ultramikrophotographien dieser Struktur von mir im Laboratorium für physikalische Chemie des Berginstituts zu St. Petersburg ausgeführt wurden.

In voller Überzeugung, daß die Geschichte der Wissenschaft die Verdienste eines jeden Forschers anerkennen wird, schließe ich meine kurze historische Übersicht der Entwicklung einiger Fragen und Ideen der Kolloidlehre; der Ideen, welche die Kolloidlehre in den Jahren 1906—1907 auf die Höhe einer neuen, umfangreichen wissenschaftlichen Disziplin — der Dispersoidologie — gebracht haben.

---

[1]) S. auch meine Abhandlungen über diese Frage: Koll.-Zeitschr. **10**, 131; **11**, 239, 316 (1912); diese Abhandlungen enthalten zugleich Hinweise auf meine Arbeiten über Gallertstrukturen.

[2]) R. Zsigmondy, welcher in bezug auf diese Frage objektiver als andere gewesen ist, zitiert meine deutsche (warum nicht die russische?) Abhandlung in der Koll-Zeitschr. **4**, 133 (1909); alles was auf der von R. Zsigmondy angegebenen Seite steht, steht auch in der Koll-Zeitschr. **2**, 78, 1907.

Meinen ersten Vortrag habe ich zu Ende geführt, und ich erlaube mir die Hoffnung auszusprechen, daß meine Darlegung klar genug gewesen ist, und daß es Ihnen keine besonderen Schwierigkeiten gemacht hat, sich dessen Inhalt anzueignen.

Jetzt, meine Herren, gehe ich zu meinem zweiten Vortrage über. Dieser Vortrag trägt den Titel:

„Der Mechanismus des wahren und des kolloiden Lösens und Niederschlagens."

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig.

Berichtigungen.

Seite	Zeile		lies:	statt:
Seite 7	Zeile 5 von unten	lies:	Cs_2SO_4	Ca_2SO_4
„ 28	Fig. 21		umdrehen	steht auf dem Kopf
„ 67	Zeile 1 von oben	lies:	Cs	Ce
„ 95	„ 1 von oben	„	10^6	10
„ 104	„ 2 von unten	„	rechten	linken
„ 112	„ 21 von oben	„	befindet [1])	befindet
„ 112	„ 11 von unten	„	J. B. Kahan [2])	J. B. Kahan [1])
„ 112	„ 2 von unten	„	Fußnote [2])	Fußnote [1])
„ 118	„ 1 von unten	„	$CoSO_4$	$COSO_4$
„ 120	„ 14 von unten	„	entstehen praktisch sofort Suspensionen	entstehen praktisch Suspensionen
„ 123	„ 13 von unten	„	nach 3 Stunden	nach 33 Stunden
„ 124	„ 17 von oben	„	„Agar 3"	„Agar 4"
„ 148	„ 14 von unten	„	$^1/_{70}$ mm	$^1/_{10}$ mm
„ 192	„ 14 von oben	„	$t_{Lim} > t_{\omega} > t_{lim}$	$t_{lim} > t_{\omega} > t_{lim}$
„ 254	„ 12 von oben	„	untersuchen [2])	untersuchen [1])
„ 254	„ 16 von oben	„	ausgeschlossen [3])	ausgeschlossen [2])

„ 255 Fußnote gehört auf Seite 254 unter Nr. 3

„ 322 im Diagramm sind die Temperaturen mit Minuszeichen zu versehen

„ 329 Die < > Zeichen unten müssen verschieden lang sein. Das erste etwa doppelt so groß, das dritte etwa halb so groß als das mittlere

„ 387 „ 2 von unten (Fußnote) lies: „Kolloid-Zeitschrift" statt. „Kolloidchem. Beihefte"

„ 387 „ 3 von unten (Fußnote) „ „Kolloid-Zeitschrift" 7 „ „Kolloidchem. Beihefte" 1

„ 405 „ 2 von unten „ XVIII „ XVII

„ 476 Die Fußnote auf Seite 476 gehört auf die Seite 477, und bezieht sich auf das Wort „Ursache[1])". Zeile 22 von oben

„ 479 „ 7 von oben lies: Sept. 1905 statt: Sept. 1906

„ 488 „ 18 von oben „ April 1907 „ April 1905